JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 438.

MIT 8 ABBILDUNGEN.

1924

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

QD
1
.L7
364291
v.438
1924

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 438. Bandes.

Seite

Auwers, K. v., und H.-G. Allardt, Über stabile und labile Acylderivate des Indazols 1

Speyer, Edmund, und Karl Koulen, Beiträge zur Kenntnis des α-Methylmorphimethins und seiner Isomeren 34

Dimroth, Otto, Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von Isomeren 58

Dimroth, Otto, und Curt Bamberger, Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht dissoziierender Stoffe 67

Schneider, Wilhelm, Über Pyridin-arylimine I 115

Schneider, Wilhelm, und Wilhelm Müller, Die Reaktion der Pyrylium-Verbindungen mit Phenylhydrazin 147

Lecher, Hans, und Fritz Graf, Peralkyliertes Guanidin. II . . 154

Lecher, Hans, und Claus Heuck, Über die Konstitution des Thioharnstoffs und der Thiuroniumsalze 169

Nametkin, S., Studien in der Camphenilanreihe 185

Goldschmidt, Stefan, und Christ. Steigerwald, Einwertiger Sauerstoff. III. 9-Chlor-10-Phenanthroxyl 202

Meisenheimer, Jakob, Über Komplexverbindungen des Chroms und Kobalts mit aliphatischen und aromatischen Aminen 217

Bergmann, Max, und Erich Kann, Über die Polymerisation der Aldole 278

Pummerer, Rudolf, und Albert Koch, Über einen krystallisierten Kautschuk und über Hydrokautschuk. Mit 7 Figuren auf 2 Tafeln . 294

Berichtigungen. Mit 1 Figur 314

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Allardt, H.-G. siehe v. Auwers.
Auwers, K. v. und H.-G. Allardt 1.
Bamberger, C. siehe Dimroth.
Bergmann, M. und E. Kann 278.
Dimroth, O. 58.
Dimroth, O. u. C. Bamberger 67.
Goldschmidt, St. und Chr. Steigerwald 202.
Graf, F. siehe Lecher.
Heuck, C. siehe Lecher.
Kann, E. siehe Bergmann.
Koch, A. siehe Pummerer.
Koulen, K. siehe Speyer.
Lecher, H. und F. Graf 154.
Lecher, H. und C. Heuck 169.
Müller, W. siehe Schneider.
Meisenheimer, J. 217.
Nametkin, S. 185.
Pummerer, R. und A. Koch 294.
Schneider, W. 115.
Schneider, W. und W. Müller 147.
Steigerwald, Chr. siehe Goldschmidt.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

438. Band.

Über stabile und labile Acylderivate des Indazols;

von *K. v. Auwers* und *H.-G. Allardt.*

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 3. April 1924.)

In einer Reihe von Mitteilungen[1]) ist gezeigt worden, daß die 2-Acylderivate[2]) des Indazols in der Regel in einer stabilen und einer labilen Form auftreten können, deren Isomerie auf räumliche Gründe zurückgeführt wurde. Für die früheren Versuche dienten fast ausschließlich *Acetyl-* und *Benzoyl*-verbindungen; nur in zwei Fällen wurden auch *Propionyl*-derivate untersucht. Ein Vergleich der beiden erstgenannten Gruppen von Substanzen ergab, daß die labilen Benzoyl-derivate im allgemeinen weniger leicht in die stabilen Formen übergehen als die entsprechenden Acetyl-verbindungen. Dies legte den Wunsch nahe, auch die Abkömmlinge anderer Säuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, denn etwa vorhandene Beziehungen zwischen der Natur der Säurereste und dem Beständigkeitsgrad der betreffenden Indazyl-derivate konnten möglicherweise zur Aufklärung der Ursache dieser eigenartigen Isomerie beitragen. Auch war festzustellen, ob überhaupt jedes beliebige 2-Acyl-indazol dieser Isomerie fähig ist.

Für die *Darstellung* der *labilen* Acyl-verbindungen standen bisher zwei Wege zur Verfügung: entweder schüttelte man in trocknem Äther aufgeschlämmtes Indazol-silber mit dem Säurechlorid, oder man ließ das Chlorid auf eine eiskalte Lösung des Indazols in Pyridin einwirken. Wir fanden nun, daß die

[1]) B. 52, 1330 (1919); 53, 1179, 1211 (1920); 54, 1139 (1921).

[2]) Zur Frage der Struktur dieser Verbindungen vergl. Nachschrift.

Digitized by Google

labilen Formen auch entstehen, wenn man zu einer hinreichend gekühlten ätherischen Lösung von *freiem* Indazol das Chlorid der Säure zutropfen läßt. Dieses denkbar einfachste Verfahren haben wir in einer großen Zahl von Fällen erprobt, und auch von anderer Seite ist es mit gutem Erfolg benutzt worden. Meist sind schon die so erhaltenen Rohprodukte völlig oder fast rein.

Ersetzt man bei diesen Versuchen das freie Indazol oder sein Silbersalz durch das *Natriumsalz* des Indazols, so bildet sich an Stelle der labilen Acyl-verbindung sofort die *stabile* Form. Wenigstens ist es uns in keinem Fall gelungen, auch nur als Nebenprodukt labile Derivate auf diesem Wege zu erhalten, selbst wenn es sich um Substanzen handelte, deren labile Formen an sich durch einen verhältnismäßig hohen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet sind. Es unterliegt daher nach den bisherigen Versuchen keinem Zweifel, daß aus dem freien Indazol und seinem Silbersalz bei der Einwirkung eines Säurechlorids zunächst die *labilen*, aus dem Natriumsalz dagegen sogleich die *stabilen* Säure-derivate entstehen.

Schon früher wurde gelegentlich darauf hingewiesen, daß manche Acyl-indazole sehr leicht *verseift* werden, und besonders die labilen Formen dazu neigen. Dies ist inzwischen vielfach bestätigt worden und kann in folgender Form zur Unterscheidung labiler und stabiler Isomerer dienen: Leitet man unter Druck trocknen Chlorwasserstoff in eine gleichfalls trockne ätherische Lösung eines 2-Acylindazols ein, so werden die *labilen* Formen fast ausnahmslos *sofort* verseift, was man an der Abscheidung von *salzsaurem Indazol* erkennt; die stabilen Isomeren werden dagegen unter diesen Bedingungen nicht angegriffen, ihre mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösungen bleiben daher auch bei stundenlangem Stehen klar; beim Verdunsten des Äthers und Waschen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung erhält man die Acylderivate unverändert zurück. Nur bei ungewöhnlich beständigen „labilen" Substanzen kann es einige Minuten dauern, bis die Verseifung einsetzt und sich ein Niederschlag abzuscheiden beginnt, doch ist auch in solchen Fällen die Probe sicher. Sie ist von Wert, wenn ein Acylderivat nur in einer Form vorliegt, und man rasch entscheiden will, ob es sich um eine stabile Verbindung handelt oder um

Digitized by Google

ein „labiles" Produkt, das geringe Neigung zur Umlagerung besitzt.

Wir stellen nunmehr die von uns gewonnenen *2-Acyl-indazole* zusammen; der Vollständigkeit halber sind auch die bereits bekannten *Acetyl-*, *Propionyl-* und *Benzoyl*-derivate mit in die Tabelle (S. 4) aufgenommen worden. Die Schmelzpunkte der *labilen* Formen sind in *Kursivdruck* gegeben; die Bemerkungen über *Beständigkeit* und *Farbe* beziehen sich nur auf die labilen Isomeren.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß man die einzelnen Isomeren nicht nach dem Verhältnis ihrer Schmelzpunkte in die eine oder die andere Reihe verweisen darf. In den bisher untersuchten Beispielen der Abkömmlinge einfacher Fettsäuren liegt allerdings regelmäßig der Schmelzpunkt der labilen Form höher, doch fragt es sich, ob dies stets der Fall sein wird. Bei den Derivaten aromatischer und halbaromatischer Säuren gilt diese Regel jedenfalls nicht, da bald das labile, bald das stabile Isomere höher schmilzt, und ebenso steht es bei den Substanzen, die sich von zweibasischen Fettsäuren ableiten.

Dagegen bestehen unverkennbare Beziehungen zwischen der *Natur des Säurerestes* und der *Beständigkeit*, bezw. *Existenzfähigkeit labiler Formen.*

Die Angaben in der Tabelle über die Beständigkeit der einzelnen Substanzen beziehen sich in erster Linie auf deren Verhalten gegen umlagernde Einflüsse beim Darstellungsprozeß oder gegen höhere Temperaturen. Zur Ergänzung teilen wir die folgenden Beobachtungen über die *Haltbarkeit beim Aufbewahren* in geschlossenen Gefäßen mit:

Nach $^1/_2$—1 Jahr waren noch *gänzlich unverändert* die Derivate der *o-Nitro-benzoesäure* und der *o-Nitro-zimtsäure*, sowie das *Bromderivat* der ersten Substanz; *z. T. umgelagert* waren die Derivate der *p-Nitro-benzoesäure*, der *Phenyl-essigsäure*, der *Kohlensäure* und der *Bernsteinsäure*, *fast völlig umgelagert*: die der *Benzoesäure*, *o-Nitro-phenylessigsäure* und *Phenylcarbaminsäure*; *gänzlich umgelagert*: die der *m-Nitro-benzoesäure* und *Zimtsäure*. Das *Crotonsäure*-derivat war schon nach 1 Tag umgelagert, die *Isobutyryl*-verbindung nach einigen Tagen; etwas haltbarer war das Derivat der *n-Buttersäure*, und noch beständiger waren *Propionyl-* und *Acetyl*-indazol.

Demnach nimmt bei den Indazyl-verbindungen einfacher aliphatischer Säuren im allgemeinen die Beständigkeit der labilen Formen mit wachsender Länge der Kette ab; ähnlich scheinen auch Verzweigung und Doppelbindung zu wirken,

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.	2-Indazylid der:	Schmelzpunkt		Bemerkungen
		stabil	labil	
1	Essigsäure	42—43°	*106°*	ziemlich beständig
2	Propionsäure	52°	*100,5—101,5°*	„ „
3	Buttersäure	61°	*86—87°*	wenig „
4	Isobuttersäure. . . .	Öl	Öl	„ „
5	Isovaleriansäure . . .	„	*64°*?	„ „
6	Crotonsäure	78—80°	*102°*	„ „
7	Allyl-essigsäure . . .	Öl	?	—
8	Chlor-essigsäure . . .	82—83°	—	—
9	Dichlor-essigsäure . .	80—82°	—	—
10	Trichlor-essigsäure . .	116—117°	—	—
11	Brom-essigsäure . . .	73—74°	—	—
12	Cyan-essigsäure . . .	164—165°	—	—
13	*α*-Brom-propionsäure .	65—66°	—	—
14	Benzoesäure	94—95°	*78°*	mäßig beständig,
15	o-Nitro-benzoesäure . .	186—187°	*141—142°*	sehr „ grünlichgelb
16	5-Bromderivat v. Nr. 15	186—187°	*189°*	sehr beständig, gelblichgrün
17	*m*-Nitro-benzoesäure .	134°	*142—144°*	sehr unbeständig, schwach grünlichgelb
18	*p*-Nitro-benzoesäure . .	164—165°	*137—138°*	mäßig beständig, grüngelb
19	*o*-Chlor-benzoesäure . .	99°	*76—77°*	mäßig beständig, schwach gelblich
20	Phenyl-essigsäure . .	67—88°	*106—108°*	mäßig beständig
21	*o*-Nitrophenyl-essigsäure	124—125°	*107—108°*	„ „
22	Zimtsäure	120—121°	*152—156°*	sehr unbeständig
23	*o*-Nitro-zimtsäure . .	185—187°	*156—157,5°*	mäßig beständig, intensiv grüngelb
24	Kohlensäure	137—138°	*149—151°*	wenig beständig
25	Carbaminsäure . . .	167°	?	—
26	Phenyl-carbaminsäure .	104—105°	*105—106°*	ziemlich beständig
27	Bernsteinsäure . . .	159—160°	*140°*	mäßig „ grünlichgelb
28	*p*-Toluol-sulfosäure . .	146—147°	*104—105°*	mäßig beständig

Digitized by Google

wofür auch das Zimtsäure-derivat ein Beispiel ist. Ob die gleiche Erscheinung auch auftritt, wenn sich die Doppelbindung nicht in α-Stellung, sondern in weiterem Abstand vom Carboxyl befindet, steht noch nicht fest, da die Derivate der *Allyl-essigsäure* bis jetzt nur flüchtig untersucht wurden. Wir haben daher in der Tabelle die Existenz einer labilen Form als fraglich bezeichnet.

Am meisten springt der Einfluß *negativer Substituenten* bei den Derivaten der *aliphatischen* Säuren ins Auge. Trotz zahlreicher, unter allen Vorsichtsmaßregeln ausgeführter Versuche war es uns nicht möglich, von irgendeiner der in der Tabelle aufgeführten *Chlor-*, *Brom-* und *Cyan*-derivate eine labile Nebenform zu gewinnen. Natürlich kann man auf Grund dieses immerhin beschränkten Beobachtungsmaterials nicht behaupten, daß derartige Säuren überhaupt keine labilen Indazyl-derivate zu bilden vermögen, aber man muß doch bis auf weiteres annehmen, daß die fraglichen Substanzen so unbeständig sind, daß sie unter den gewöhnlichen Bedingungen höchstens vorübergehend auftreten.

Allerdings darf man aus der Tatsache, daß jene Acylverbindungen nur in einer Form gefaßt werden konnten, nicht ohne weiteres den Schluß ziehen, daß sie in die Reihe der stabilen 2-Acyl-indazole gehören *müssen*. Denn Beobachtungen bei den Abkömmlingen der aromatischen Säuren (s. unten) lassen es möglich erscheinen, daß unter dem Einfluß der negativen Substituenten grade die sonst labilen Formen zu den allein existenzfähigen werden könnten. Dies trifft jedoch für jene Substanzen nicht zu, denn erstens beweist ihre Beständigkeit gegen Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung, daß sie in ihrem Bau den stabilen Isomeren entsprechen, und zweitens spricht auch ihr spektrochemisches Verhalten (s. unten) dafür.

Wesentlich verwickelter sind die Verhältnisse bei den Abkömmlingen der *aromatischen* Säuren, denn hier ist nicht nur die *Natur*, sondern auch die *Stellung* des Substituenten von Einfluß. Beispielsweise ist von den labilen Formen der drei *Nitrobenzoyl-indazole* die *ortho*-Verbindung ungewöhnlich beständig, das *meta*-Derivat sehr labil und das *para*-Isomere von mittlerer Beständigkeit. Der gleiche Unterschied besteht hinsichtlich der *Verseifbarkeit* dieser Substanzen, denn die *meta*-Verbindung

Digitized by Google

spaltet den Säurerest schon beim kurzen Erwärmen mit Methylalkohol ab, während das *para*-Derivat erst bei längerem Kochen mit Alkohol zersetzt wird. Die *stabilen* Formen der drei Nitrokörper werden von siedendem Alkohol nicht wesentlich angegriffen.

Das labile *o-Nitrobenzoyl-derivat* des Indazols stellt hinsichtlich Umlagerungsfähigkeit einen extremen Fall von Beständigkeit unter diesen Substanzen dar, denn es bleibt nicht nur bei längerem Kochen — $^1/_2$ Stunde — mit Nitrobenzol, dessen Siedepunkt weit über dem Schmelzpunkt des Körpers (141° bis 142°) liegt, unverändert, sondern destilliert im Hochvakuum über, ohne sich umzulagern. Erst durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe konnte die Umlagerung erzwungen werden.

Auch das *o-Nitrobenzoyl-derivat* des *5-Brom-indazols* zeichnet sich durch große Beständigkeit aus, und das sehr labile *Zimtsäure-derivat* des *Indazols* wird durch den Eintritt einer Nitrogruppe in *ortho*-Stellung gleichfalls zu einem ziemlich haltbaren Körper. Dagegen übt die gleiche Substitution im Molekül des [*Phenyl-acetyl*]-*indazols* keinen merklichen Einfluß aus.

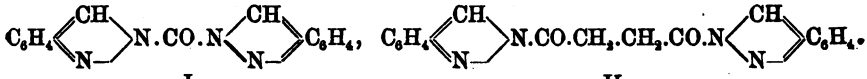
Ob andere negative Substituenten in ähnlicher Weise die Beständigkeit der labilen Formen zu erhöhen vermögen, ist noch nicht untersucht worden. Ebenso konnte noch nicht festgestellt werden, ob etwa umgekehrt *basische* Reste, beispielsweise die *Aminogruppe*, die Neigung zur Umlagerung bei diesen Substanzen befördern, denn alle Versuche, derartige Verbindungen durch vorsichtige Reduktion von Nitro-derivaten zu gewinnen, scheiterten daran, daß regelmäßig der Säurerest abgespaltet wurde. Anscheinend sind demnach Amidobenzoylderivate des Indazols besonders leicht verseifbare Substanzen.

Die geringe Neigung des *labilen* *o*-Nitrobenzoyl-derivates zur Umlagerung ließ es denkbar erscheinen, daß bei chemischen Umsetzungen der beiden *o*-Nitrobenzoate die Isomerie auch in den entstehenden Derivaten erhalten bliebe. Die beiden Körper wurden daher vorsichtig *bromiert*. Aus dem *stabilen* Isomeren entstand, wie erwartet, die stabile Form des *2-[o-Nitrobenzoyl]-5-brom-indazols*, dagegen führten die Parallelversuche mit dem *labilen* Isomeren regelmäßig zum *3,5-Dibrom-indazol*; es trat also, obwohl man zur Bindung des frei werdenden Bromwasserstoffs dem Gemisch Natriumacetat zugesetzt hatte, Verseifung ein, worauf die Bromierung sich in bekannter Weise auch auf die benachbarte Gruppe erstreckte.

Digitized by Google

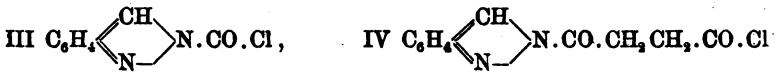
Daß nicht nur die Einführung von Carbonsäureresten in 2-Stellung Anlaß zur Bildung von Isomeren gibt, sondern dies auch für die Reste von *Sulfosäuren* gilt, beweist das Beispiel der beiden *2-[p-Toluol-sulfo]-derivate* des Indazols, die sich in ihrem Verhalten ganz den anderen Acyl-verbindungen anschließen.

Interessanter ist, daß auch die *Di-indazyl-derivate zweibasischer Säuren* in isomeren Formen auftreten können. Festgestellt wurde dies bis jetzt an den Abkömmlingen der *Kohlensäure* (I) und der *Bernsteinsäure* (II).



I II

Die *stabilen* Formen dieser Körper erhält man, wenn man das aus *Phosgen* und Indazol erhältliche *Indazol-2-carbonsäurechlorid* (III) oder *Succinylchlorid* mit Indazol auf dem Wasserbad erwärmt; die *labilen* Isomeren entstehen bei vorsichtiger Umsetzung von Indazolsilber mit Phosgen oder Bernsteinsäurechlorid. Man kann diese Reaktionen auch schrittweise durchführen, indem man zunächst die *Chloride* III und IV



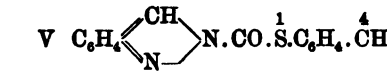
darstellt und diese dann weiter unter passenden Bedingungen auf freies Indazol oder dessen Silbersalz einwirken läßt. Die beiden labilen Isomeren lagern sich leicht in die stabilen Formen um.

Die beiden eben erwähnten *Chloride* sind sehr reaktionsfähige Körper, mit deren Hilfe man manche, sonst schwer zugängliche Verbindungen gewinnen kann. Wir haben uns vorläufig hauptsächlich mit dem *Indazylid der Chlor-ameisensäure* (III) beschäftigt, das beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Indazol in trocknem Äther entsteht. Siedendes *Wasser* spaltet das Chlorid in *Indazol*, Kohlendioxyd und Salzsäure; *Alkalien* wirken in gleicher Weise schon in der Kälte, denn wenn man das Chlorid mit etwas Alkohol anfeuchtet und Barytwasser zufügt, scheidet sich alsbald *Baryumcarbonat* ab. Kocht man das Chlorid mit *Alkoholen*, so erhält man die betreffenden *Ester der Indazol-2-carbonsäure*, die bereits früher aus Indazol und

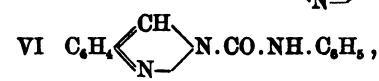
Digitized by Google

Chlor-ameisensäure-estern bereitet wurden. Für die Darstellung dieser Substanzen bietet natürlich das neue Verfahren keinen Vorteil vor dem bequemeren älteren; dagegen ist es wertvoll für die Gewinnung von *Arylestern* der Indazol-carbonsäure, da die entsprechenden Chlorameisensäure-ester meist nicht ganz einfach herzustellen sind. Beispielsweise erhält man leicht den bereits bekannten *Indazol-2-carbonsäure-phenylester*, wenn man trocknes Natriumphenolat in ätherischer Aufschlämmung mit Indazol-carbonsäure-chlorid schüttelt, und in ähnlicher Weise wurde dessen *o-Nitro-derivat*, sowie das *geschwefelte* Analogon (V) gewonnen. Über das Verhalten dieser Körper bei der Destillation werden im experimentellen Teil einige Angaben gemacht werden. Anzeichen für die Existenz *labiler Formen* dieser Ester wurden nicht beobachtet.

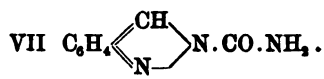
Dagegen wurde das *Anilid der Indazol-2-carbonsäure* (VI) in 2 Formen erhalten. Die *labile* entstand, als man Indazol und Phenylisocyanat in ätherischer Lösung bei -15° aufeinander einwirken ließ; die *stabile*, als man die beiden Substanzen bei Zimmertemperatur zusammenbrachte und das Gemisch zum Schluß erwärmte. Aus dem Indazol-carbonsäure-chlorid und *Anilin* bekamen wir, auch bei tiefer Temperatur, statt der erwarteten labilen Form das *stabile* Isomere.



V



VI



VII

Den Stammkörper der eben besprochenen Verbindung, das *Indazol-2-carbonamid* (VI) konnten wir bis jetzt nur in *einer* Form gewinnen, und zwar entweder aus Indazol und Harnstoffchlorid, oder aus dem Indazol-carbonsäure-chlorid und Ammoniak. Da die entsprechenden Carbonamide *hydrierter Indazole* nach den bisherigen Beobachtungen regelmäßig in isomeren Formen auftreten, ist bis auf weiteres anzunehmen, daß auch im vorliegenden Fall die Darstellung eines Isomeren unter veränderten Bedingungen gelingen wird; die Versuche sollen daher fortgesetzt werden.

Erwähnt sei noch, daß das *Indazol-carbonsäure-chlorid* ober-

Digitized by Google

halb seines Schmelzpunktes unter Abspaltung von *Phosgen* in das *Kohlensäure-di-indazylid* übergeht:

$$2\text{Ind—CO.Cl} = \text{Ind—CO—Ind} + \text{COCl}_2.$$

Wie in diesem Fall das *Di-indazyl-derivat* leicht entsteht, so wird es umgekehrt auch leicht gespaltet. Beispielsweise genügt längeres Kochen mit Methylalkohol, um den Körper in *Indazol* und *Indazol-carbonsäure-methylester* zu zerlegen:

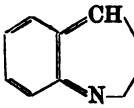
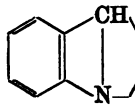
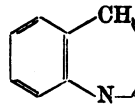
$$\text{Ind—CO—Ind} + \text{CH}_3.\text{OH} = \text{Ind.H} + \text{Ind.COOCH}_3.$$

Ähnlich verhält sich das *Chlorid* des *Bernsteinsäure-mono-indazylids* (IV), das beim Erhitzen Succinylchlorid abspaltet und in das zugehörige *Di-indazylid* (II) übergeht. Ob sich dieses ebenso leicht wie das entsprechende Kohlensäurederivat spalten läßt, wurde noch nicht geprüft.

Das *Mono-indazylid* der *Bernsteinsäure* ist gegen hohe Temperatur verhältnismäßig beständig, wird aber bereits durch kochendes Wasser zu *Indazol* und *Bernsteinsäure* verseift.

Über weitere hierher gehörige Beobachtungen soll nach Abschluß der betreffenden Versuchsreihen berichtet werden.

Auf Grund des nunmehr vorliegenden Materials ist die Frage erneut zu prüfen, ob, wie seinerzeit angenommen wurde, die Isomerie der 2-Acyl-indazole *räumlicher* Natur ist, oder ob es andere Erklärungsmöglichkeiten gibt. Die Lage hat sich inzwischen insofern geändert, als das scheinbar „chinoide" Schema I früher nicht in Betracht gezogen wurde, da man

I  , II  , III  .

damals auf Grund allgemein verbreiteter Anschauungen derartige Formeln für das Indazol und seine Derivate ablehnen zu müssen glaubte. Wie an dieser Stelle[1]) kürzlich dargelegt wurde, haben jedoch spektrochemische Untersuchungen ergeben, daß die Indazole und ihre 2-Alkyl-derivate gerade nach diesem Schema gebaut sind, das ein Gegenstück zu der von dem einen von uns neuerdings befürworteten Naphthalinformel darstellt.[2])

[1]) A. **437**, 63 (1924).

[2]) Auwers und Frühling, A. **422**, 206 (1921); Auwers und Krollpfeiffer, A. **430**, 243 (1923).

Digitized by Google

Das Symbol II wurde früher angenommen. Der Vollständigkeit halber führen wir auch das dritte Schema (III), das sich auf dem Boden der Strukturtheorie konstruieren läßt, nochmals auf, sind aber nach wie vor der Ansicht, daß es nicht ernstlich in Betracht gezogen werden kann.

Will man die verschiedenen Formen der 2-Acyl-indazole durch *Strukturisomerie* im Sinne der Bilder I und II erklären, so muß man den labilen Isomeren die Formel I zuweisen, da sie bei vorsichtigem Arbeiten zuerst entstehen und daher in ihrem Bau noch den Ausgangssubstanzen entsprechen werden. Unter dem Einfluß des negativen Restes am zweiten Stickstoffatom würde dann mit größerer oder geringerer Leichtigkeit eine Verschiebung der Bindungen eintreten, die zu den beständigen Formen vom Schema II führt.

An sich wäre ein solcher Vorgang denkbar, zumal das befremdende Streben nach der Bildung eines Dreirings früher dadurch verständlich erscheinen konnte, daß man in einem nach Formel I gebauten Körper ein „orthochinoides" Gebilde sah, das seinen Drang nach Umwandlung in ein „echtes Benzolderivat" nur auf diese Weise befriedigen konnte. Überträgt man aber die a. a. O. für das Naphthalin und andere mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe entwickelten Anschauungen auf die Indazole und faßt die durch ein Stickstoffatom geschlossene Kette fortlaufender Konjugationen als ein einheitliches System von besonderem chemischen und physikalischen Charakter auf, so wird man bezweifeln, daß diese beständige Atomgruppierung durch den Zutritt eines Säurerestes in eine wesentlich andersartige übergehen soll. Vollends unwahrscheinlich ist, daß bei der Verseifung der stabilen Acylderivate von der Formel II Indazole des Typus I zurückgebildet werden sollten.

Diese Überlegungen werden gestützt durch das *spektrochemische Verhalten* der Acyl-indazole. Die Untersuchung wurde dadurch erschwert, daß die bekannten labilen Formen größtenteils über 100° schmelzen oder sich im Schmelzfluß rasch in die stabilen Isomeren umlagern. Jedoch konnten die beiden Formen des *2-Isobutyryl-indazols* bei gewöhnlicher Temperatur und die beiden *2-Propionyl-derivate* des *5-Methyl-indazols* bei 100° untersucht werden, ohne daß die labilen Formen sich während

Digitized by Google

Tabelle II.[1])

Nr.	Name	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{30}$	Bemerkungen
1	2-Acetyl-indazol *stabil*	16,8°	+0,79	+0,84	+38%	+40%	+0,85[2])	—
	„ „	100°	*+1,04*	*+1,11*	*+41%*	—	+0,85	—
	„ „	20,0°	+0,89	+0,97	+44%	—	+0,95	in Chinolin
2	„ *labil*	18,7°	+1,41	+1,55	+76%	+88%	+1,55	„ „
3	2-Chloracetyl-indazol *stabil* . .	99,6°	*+0,90*	*+0,96*	*+41%*	—	+0,70	—
4	2-[n-Butyryl]-indazol *stabil* . .	33,5°	+0,71	+0,75	+36%	+38%	+0,70	—
	„ „ . . .	15,0°	+0,64	+0,74	+42%	—	+0,75	in Chinolin
	„ „ . . .	15,1°	+0,77	+0,86	+44%	—	+0,85	„ „
5	„ *labil* . . .	12,85°	+1,45	+1,57	+76%	—	+1,55	„ „
	„ „ . . .	13,35°	+1,45	+1,57	+73%	—	+1,55	„ „
6	2-Isobutyryl-indazol *stabil* . .	12,8°	+0,87	+0,92	+37%	+38%	+0,90	—
	„ „ . . .	15,2°	+0,80	+0,86	+38%	—	+0,85	durch Umlagerung der
	„ „ . . .	14,9°	+0,78	+0,84	+39%	—	+0,85	*labilen* Form
7	„ *labil* . . .	13,0°	+1,25	+1,35	+56%	—	+1,35	war vielleicht bereits ein wenig umgelagert
8	2-Isovaleryl-indazol *stabil* . . .	16,3°	+0,77	+0,83	+38%	+39%	+0,85	—
9	2-Allyl-acetyl-indazol *stabil* . .	22,6°	+0,63	+0,68	+31%	+41%	+0,70	—
10	2-Acetyl-3-äthyl-indazol *stabil* .	51,5°	*+0,97*	*+1,03*	*+40%*	—	+0,90	—
	„ „ .	57,0°	*+1,04*	*+1,10*	*+40%*	—	+0,90	—
11	2-Acetyl-6-methyl-indazol *stabil* .	4,95°	+0,88	+0,94	+40%	+42%	+0,95	—
12	2-Propionyl-5-methyl-indazol *stab.*	100,0°	*+1,21*	*+1,28*	*+47%*	—	+1,00	—
13	„ *lab.*	99,4°	***+1,94***	***+2,03***	***+84%***	—	+1,75	—

[1]) Die bei hohen Temperaturen erhaltenen Werte sind durch *kursiven*, die Werte der labilen Formen durch *fetten* Druck gekennzeichnet.

[2]) Die Werte weichen von den früher veröffentlichten [Krollpfeiffer, A. 430, 189 (1923)] infolge anderer Berechnung etwas ab.

Digitized by Google

der Bestimmungen nennenswert veränderten. Um weiteres Zahlenmaterial zu erhalten, haben wir außerdem eine Anzahl von Acyl-verbindungen in *Chinolin* untersucht, nachdem wir uns an einigen Beispielen davon überzeugt hatten, daß dieses nach den Feststellungen von Krollpfeiffer[1]) für spektrochemische Zwecke besonders geeignete Lösungsmittel auch für diese Körperklasse verwendbar ist.

In der vorhergehenden Tabelle sind die Werte der *spezifischen Exaltationen* der untersuchten Körper zusammengestellt; da die Bestimmungen z. T. bei hohen Temperaturen ausgeführt wurden, geben wir des besseren Vergleiches halber in der letzten Spalte die Exaltationen des Brechungsvermögens umgerechnet auf 20° wieder. Die Beobachtungen in Chinolin wurden größtenteils von Herrn Dr. Krollpfeiffer angestellt, dem wir für diese wertvolle Unterstützung aufrichtig danken.

Man erkennt zunächst, daß die beiden Arten von Acyl-derivaten sich in ihren Konstanten scharf voneinander unterscheiden, denn während sich für die *stabilen* Formen im Mittel die Werte $E\Sigma_D^{20} = +0{,}85$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +40$ Proc. ergeben, sind die entsprechenden Zahlen für die *labilen* Isomeren + 1,60 und + 77 Proc., also annähernd doppelt so hoch. Aus den Konstanten des *Chloracetyl-derivates* kann man daher, wie bemerkt, mit Sicherheit entnehmen, daß es in die Reihe der *stabilen* Verbindungen gehört.

Das Verhältnis der *Dichten* und *Brechungsindices* bei den Isomerenpaaren geht aus folgender Übersicht hervor:

	t	d^t	n_{He}^t
Acetyl-indazol *stabil*	20°	1,186	1,588
„ *labil*	20°	1,174	1,605
n-Butyryl-indazol *stabil*	20°	1,120	1,565
„ *labil*	20°	1,115	1,585
Isobutyryl-indazol *stabil*	20°	1,112[1])	1,562[2])
„ *labil*	20°	1,110	1,574
Propionyl-5-methyl-indazol *stabil*	100°	1,054	1,537
„ *labil*	100°	1,050	1,551

Die *labilen* Formen haben also regelmäßig *größeres spezifisches Gewicht* und *höhere Indices*; namentlich der zweite Unterschied ist stark ausgeprägt.

[1]) A. **430**, 161 (1923).

[2]) Mittelwerte.

Digitized by Google

Die Zahlen der Tabelle sind unter der Annahme berechnet worden, daß beide Arten von Acyl-derivaten dem Symbol I entsprechen. Unter der gleichen Annahme ergaben sich für die *2-Alkyl-derivate* des einfachsten Indazols folgende mittleren Exaltationen:

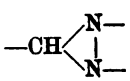
$E\Sigma_\alpha = +1{,}23$ $E\Sigma_D = +1{,}31$ $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +46$ Proc. $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +49$ Proc.[1])

Diese Werte liegen zwischen den für die beiden Reihen der Acylverbindungen gefundenen und sind mit der Annahme, daß alle drei Verbindungsarten gleichartige Struktur besitzen, gut vereinbar.

Allerdings könnte es etwas befremden, daß bei raumisomeren Verbindungen so große Unterschiede im spektrochemischen Verhalten möglich sein sollen, wie sie bei den verschiedenen Formen der 2-Acyl-indazole tatsächlich festgestellt sind. Indessen fehlt es nicht an Analogien hierfür. Ähnliche Differenzen sind z. B. bei manchen stereoisomeren *Zimtsäureestern*[2]) beobachtet worden; vor allem aber ist zu beachten, daß auch raumisomere *Oxime* z. T. unerwartet starke Unterschiede in ihren optischen Konstanten aufweisen.[3])

Weit höhere Exaltationen berechnen sich für beide Arten von 2-Acylindazolen, wenn man sie sich nach dem Schema II gebaut denkt. Beispielsweise erhält man dann für das *stabile 2-Acetyl-5-methyl-indazol*: $E\Sigma_D^{3^0} = +1{,}50$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +60$ Proc. und für die *labile* Form: $E\Sigma_D^{3^0} = +2{,}30$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +101$ Proc.

Bis vor kurzem hätte man meinen können, daß sich die für die stabile Form errechneten Überschüsse mit der Annahme einer Formel nach dem Muster II vertrügen und ihren Grund in der gemeinsamen exaltierenden Wirkung des Dreirings und des am Benzolkern haftenden Stickstoffs haben könnten. Neuere Beobachtungen[4]) haben jedoch gelehrt, daß der Einfluß des Stickstoffs erheblich niedriger einzuschätzen ist, und der Ring



das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen überhaupt nicht zu steigern vermag. Der spektrochemische Befund spricht also gegen die Annahme von Dreiringformeln für die stabilen Isomeren und schließt dieses Symbol für die labilen Formen natürlich erst recht aus.

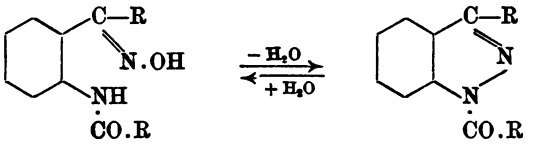
---

[1]) A. **437**, 62, 74 (1924). [2]) Auwers, A. **413**, 261 (1916).
[3]) Auwers und Ottens, B. **57**, 446 (1924).
[4]) A. **437**, 65ff. (1924).

Digitized by Google

Strukturverschiedenheit im Sinne der Typen I und II kann daher für die isomeren Acyl-derivate aus den verschiedenen dargelegten Gründen u. E. nicht in Frage kommen.

Ebensowenig bietet die Annahme, eine der beiden Reihen von Acyl-verbindungen bestehe in Wirklichkeit aus *1-Derivaten*, einen Ausweg, denn vom einfachsten Indazol sind je *drei* Acetyl- und Isovaleryl-verbindungen bekannt; jene Hypothese würde also das Problem nur verschieben, aber nicht lösen.[1]) Im übrigen unterscheiden sich die bisher gewonnenen 1-Acyl-indazole, deren Konstitution durch ihr Bildungs- und Aufspaltungsschema



gegeben ist, in ihrem chemischen und optischen Verhalten so charakteristisch von den Isomerenpaaren der 2-Reihe, daß weder die stabilen noch die labilen Formen der anderen Acylderivate mit den 1-Verbindungen strukturgleich sein können.

Somit läßt sich nach wie vor, soweit wir sehen, die Existenz verschiedener Isomeren der 2-Acyl-indazole nur durch *Raumisomerie* erklären. Daß es sich dabei um echte „chemische" Isomerie handelt, wurde bereits früher dargelegt. Inzwischen wurde noch festgestellt, daß die Isomerie auch im Gaszustand erhalten bleiben kann, wie das Beispiel des *lab. o-Nitrobenzoylindazols* zeigt (s. oben).

Es fragt sich jetzt, ob man bei Annahme von Stereoisomerie die bisher bei diesen Substanzen festgestellten Tatsachen befriedigend erklären und die Konfiguration der Isomeren bestimmen kann.

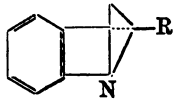
Zu Beginn der Untersuchungen wurde für die Indazole noch die Formel mit dem Dreiring bevorzugt, und der Bau der Isomeren sollte den Figuren IV und V entsprechen, in denen der Dreiring stark geneigt gegen die Ebene der anderen Ringe zu denken ist. Der Säurerest sollte also einmal zum Benzolring hingewandt, das andere Mal von ihm abgewandt sein.

---

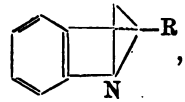
[1]) Vgl. jedoch Nachschrift

Digitized by Google

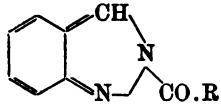
IV



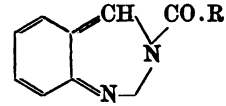
V



VI



VII



Nach der neuen Auffassung fallen die beiden Ringsysteme des Indazols in eine Ebene, und man überzeugt sich am Modell, daß diese Anordnung des Moleküls viel leichter zustande kommt, als die ältere tricyclische Form, bei deren Konstruktion große Spannungen zu überwinden sind; beiläufig auch ein Argument zugunsten der neuen Formel. Daß in einem solchen Gebilde der Säurerest zum Benzolring wechselnde Lagen annehmen könnte, muß als unwahrscheinlich bezeichnet werden; näher liegt der Gedanke, daß das Acyl sich entweder in der Nähe des anderen Stickstoffatoms oder von ihm abgewandt in Nachbarschaft zum Kohlenstoffatom befindet, wie es die Bilder VI und VII andeuten.

Für die Verteilung der Formeln auf die stabilen und labilen Isomeren gibt vielleicht folgende Beobachtung einen Fingerzeig: Während sämtliche bisher dargestellten *stabilen* Acyl-verbindungen *farblos* sind, besitzen einige *labile* Formen eine deutliche, mitunter sogar recht kräftige *Färbung*. Wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, sind es meist *Nitroverbindungen*, doch ist auch das *lab. o-Chlorbenzoyl-indazol* etwas gefärbt, allerdings nur schwach. Sehr schön kann man den Unterschied der Isomeren in der Färbung beobachten, wenn man eine kleine Probe einer farbigen Acyl-verbindung im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt: in dem Augenblick, in dem die Umlagerung eintritt, wird die bis dahin gelb gefärbte Schmelze farblos oder erstarrt zur weißen stabilen Form. Da nun nach neueren Anschauungen Farbe häufig durch extra- oder intra-molekulare Absättigung von Restaffinitäten bedingt ist, könnte man vermuten, daß die am Stickstoffatom 1 vorhandenen Partialvalenzen in Beziehung treten zu den Restaffinitäten des nitrierten oder chlorierten Benzolkerns; in den labilen Formen würde danach der Säurerest dem Stickstoffatom zugekehrt sein. Diese Auffassung macht auch die oben hervorgehobene besondere Beständigkeit gewisser „labiler" Nitrobenzoylderivate verständlich, da der Säurerest durch die anziehenden Kräfte des Stickstoffatoms in seiner Lage festgehalten wird. Schwerer ist freilich zu verstehen, warum der Säurerest schließlich doch aus dieser Lage in die andere übergeht, und es auch sehr unbeständige gefärbte Nitroacyl-derivate gibt. Auch sind

Digitized by Google

die eben besprochenen Beziehungen nicht überall vorhanden, denn das *lab. o-Nitrophenyl-acetyl-indazol* ist ebenso farblos wie das stabile Isomere.

Übrigens zeigen auch die *stabilen* nitrierten Acylderivate eine auffallende Farberscheinung, indem sie sich am Licht *braun* färben. Im Sonnenlicht werden sie in kürzester Frist tief schokoladebraun, ohne im übrigen ihre Eigenschaften zu verändern. Die labilen Isomeren zeigen diese Erscheinung entweder gar nicht oder nur in ganz abgeschwächtem Maße.

Für das verschiedene Verhalten der isomeren Acyl-derivate gegen trocknen *Chlorwasserstoff* bieten die aufgestellten Raumformeln u. E. eine mögliche Erklärung. Sind die stabilen Substanzen nach Schema VII gebaut, so werden sie ohne Schwierigkeit Chlorwasserstoff am Stickstoff 1 anlagern können, ohne den Säurerest zu verlieren. Dies ist tatsächlich der Fall, denn man kann bei vorsichtigem Arbeiten lockere Chlorhydrate dieser Verbindungen isolieren, die an der Luft Salzsäure wieder abspalten. Bei den Isomeren vom Typus VI kann der Zutritt von Chlorwasserstoff an das Stickstoffatom 1 durch die Nähe des Säurerestes behindert sein. Er lagert sich daher am Stickstoff 2 an, worauf sofort die Abspaltung von *Säurechlorid* erfolgt, und damit das zugrunde liegende Indazol zurückgebildet wird.

Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, leitete man in eine absolut-ätherische Lösung von *lab. Benzoyl-indazol* unter Druck trocknen Chlorwasserstoff ein, filtrierte von dem sofort ausgeschiedenen salzsauren Indazol ab und ließ eine Lösung von frisch destilliertem Anilin in trocknem Äther zutropfen, bis die Fällung nicht mehr zunahm und der Geruch nach Salzsäure völlig verschwunden war. Beim Verreiben des abgesaugten Krystallbreis mit verdünnter Salzsäure ging salzsaures Anilin in Lösung, und es hinterblieb reines *Benzanilid.* In der Flüssigkeit hatte sich also *Benzoylchlorid* befunden, das im Sinne der oben gemachten Annahme aus dem primären Anlagerungsprodukt abgespaltet worden war.

Ähnliche Verhältnisse könnten auch bei der *Bildung* isomerer Acylderivate aus dem Natrium- und dem Silbersalz eine Rolle spielen. Doch gehen wir vorläufig nicht näher darauf ein.[1])

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Die einfachste, durch Alkylierungsversuche bis zu einem gewissen Grad gestützte Annahme, daß die beiden Salze *verschiedene Struktur* besitzen, verdient jetzt (s. Nachschrift) besondere Beachtung.

Digitized by Google

Wir sind uns wohl bewußt, daß das behandelte Problem noch keineswegs restlos gelöst ist, sondern noch manche Zweifel bestehen, und zumal die Konfigurationsbestimmung bei diesen Substanzen noch gänzlich unsicher ist. Die Untersuchung soll daher nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

Nachschrift.

Nach Drucklegung dieser Arbeit erfahren wir, daß nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn Meisenheimer die als *1-Acyl-indazole* angesehenen Verbindungen wahrscheinlich nicht diese Struktur besitzen, sondern vielleicht dem von Bischler[1]) aufgestellten Schema $C_6H_4\begin{<}{C(R)=N}{N=C(R')}>O$ entsprechen. Auch wir haben an der Konstitution der fraglichen Verbindungen Zweifel gehegt, die namentlich in letzter Zeit durch spektrochemische Beobachtungen sehr verstärkt worden sind. Erweist sich die Meisenheimersche Vermutung als richtig, so würde ein wesentlicher Grund für die Annahme von Raumisomerie bei den in dieser Arbeit behandelten Acylderivaten wegfallen und der Gedanke nahe liegen, daß diese Substanzen in Wirklichkeit *strukturisomere 1- und 2-Verbindungen* darstellen. Ein Teil unserer Beobachtungen läßt sich mit dieser Auffassung, die gewisse theoretische Bedenken beseitigen würde, zwanglos vereinigen; andere bieten dagegen Schwierigkeiten, so daß uns im Augenblick eine sichere Entscheidung noch nicht möglich erscheint. Wir haben uns daher trotz begreiflicher Bedenken dazu entschlossen, im wesentlichen die Arbeit in ihrer ursprünglichen Form zu veröffentlichen und auch die Bezeichnungsweise der einzelnen Substanzen unverändert zu lassen. Herr Meisenheimer und wir sind mit weiteren Versuchen beschäftigt, die hoffentlich bald über das Verhältnis der verschiedenen Acyl-indazole und die damit zusammenhängenden Fragen volle Klarheit bringen werden.

Beschreibung der Versuche.

Die im folgenden beschriebenen *stabilen* Acylderivate wurden, wo nichts anderes bemerkt wird, durch Erwärmen äquimole-

[1]) B. **26**, 1901 (1893); vgl. Auwers, B. **29**, 1255 (1896).

Digitized by Google

kularer Mengen von Indazol und frisch destilliertem, salzsäurefreiem Säurechlorid auf dem Wasserbad dargestellt, wobei in der Regel quantitative Umsetzung erfolgte. Die Rohprodukte verrieb man erforderlichenfalls mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge und krystallisierte sie dann um.

Die Herstellung der *labilen* Formen aus dem *Silbersalz des Indazols* oder nach der *Pyridinmethode* geschah nach den früheren Angaben.[1]) Wo das *neue Verfahren* benutzt wurde, arbeitete man in folgender Weise: Zu einer gut gekühlten Lösung von Indazol (2 Mol.-G.) in völlig trocknem Äther läßt man die gleichfalls gekühlte Lösung des säurefreien Chlorids (1 Mol.-G.) langsam zutropfen und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Das Gemisch bleibt dann bei Zimmertemperatur stehen, bis sich kein salzsaures Indazol mehr ausscheidet. Man filtriert, wäscht mit wenig Äther nach und dunstet das Filtrat in einem Strom trockner Luft, nötigenfalls unter gelindem Erwärmen durch Wasser von 30°, so weit ein, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen. Jetzt kühlt man das Ganze durch ein Kältegemisch, saugt die meist in reichlicher Menge ausgefallenen Krystalle ab und dunstet das Filtrat bis zur Trockne ein. Das zuerst erhaltene Produkt zeigt meist schon den annähernd richtigen Schmelzpunkt der labilen Form; etwa beigemengte Reste von Indazol beseitigt man durch Verreiben mit verdünnter Salzsäure. Zum Umkrystallisieren der Rohprodukte eignen sich in der Regel Äther oder Petroläther; mitunter kann man auch Methylalkohol verwenden. Die Ausbeuten sind wechselnd, jedoch meist befriedigend.

Von bereits früher beschriebenen Acyl-verbindungen wurden das *Acetyl-*, *Propionyl-* und *Benzoyl*-derivat zum Vergleich nach der neuen Methode dargestellt. Die Eigenschaften der Präparate stimmten mit den früheren Angaben überein. Die ersten beiden Verbindungen bildeten sich rasch; dagegen mußte man zur völligen Umsetzung von 1 g Indazol mit Benzoylchlorid das Gemisch 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen. Als bei einem Versuch der Äther bei etwas höherer Temperatur, ungefähr 50°, verdampft wurde, erhielt man statt des labilen Benzoylderivates die *stabile* Form.

[1]) B. 53, 1216 (1920).

Digitized by Google

stab. 2-[n-Butyryl]-indazol. Farblose, glänzende Prismen aus Petroläther; in den anderen organischen Mitteln sehr leicht löslich. Schmelzp.: 61°. Siedep.$_{15}$: 150°.

lab. 2-[n-Butyryl]-indazol. Schmelzp.: 86—87°. In allen Mitteln schwerer löslich als das Isomere. Kleine, glasglänzende Prismen aus Äther oder Petroläther; leicht löslich in Aceton und Benzol. Wird durch siedenden Methyl- oder Äthylalkohol rasch verseift. Lagert sich auf dem Wasserbad binnen 10 Min. in die stabile Form um.

0,0740 g Subst.: 9,75 ccm N (10°, 738 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,2.

stab. 2-Isobutyryl-indazol. Schwach gelblich gefärbtes Öl; Siedep.$_{11}$: 182°.

0,0777 g Subst.: 9,9 ccm N (10°, 753 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,0.

lab. 2-Isobutyryl-indazol. Wurde durch 2-stündiges Schütteln von Indazolsilber mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Isobutyrylchlorid in absolut ätherischer Aufschlämmung bei −8° gewonnen. Da die Substanz ölig blieb, nahm man sie nach der üblichen Reinigung in Äther auf, trocknete die Lösung und saugte unter vermindertem Druck einen Strom trockner Luft hindurch, bis der Brechungswinkel der Flüssigkeit sich nicht mehr änderte. Darauf wurde das farblose Öl sofort optisch untersucht und analysiert. Daß die *lab.* Form vorlag, ergab sich daraus, daß die Verbindung durch Chlorwasserstoffgas im Gegensatz zum *stab.* Isomeren sofort verseift wurde.

0,0818 g Subst.: 10,95 ccm N (13°, 737 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,2.

stab. 2-Isovaleryl-indazol. Wurde durch Erhitzen der Komponenten über freier Flamme erhalten.

Farbloses Öl. Siedep.$_{11}$: 148—150°.

0,1033 g Subst.: 12,9 ccm N (14,5°, 738 mm).

$C_{12}H_{14}ON_2$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,2.

lab. 2-Isovaleryl-indazol. Es wurde nur eine kleine Probe aus Indazolsilber dargestellt. Das Rohprodukt — weiße Nädelchen — schmolz bei ungefähr 64°. Da die Substanz in den gebräuchlichen organischen Mitteln spielend leicht löslich ist, konnte die kleine Menge nicht umkrystallisiert werden; die obige Schmelzpunktsangabe ist also etwas unsicher. Auf die nähere Untersuchung des Körpers wurde verzichtet.

stab. 2-Crotonyl-indazol. Dieser Körper konnte nicht auf dem gewöhnlichen Wege gewonnen werden, da beim Erwärmen von Indazol mit Crotonylchlorid ein harziges Produkt entstand,

Digitized by Google

das sich nicht reinigen ließ. Es bildete sich jedoch, als man das labile Isomere 4 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen ließ. Hierbei sank zunächst der Schmelzpunkt von 102° bis auf 65—70° und stieg dann wieder auf 78—80°, wo er konstant blieb.

lab. 2-Crotonyl-indazol. Wurde aus Indazolsilber und Crotonylchlorid in ätherischer Aufschlämmung bei —15° dargestellt. Weiße Krystalle vom Schmelzp. 102°. Die Substanz ist so hygroskopisch, daß sie an der Luft in kurzer Zeit zerfließt. Auf dem Wasserbad verharzt sie gänzlich.

0,0884 g Subst.: 11,3 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{11}H_{10}ON_2$ Ber. N 15,1 Gef. N 15,3.

stab. 2-Allylacetyl-indazol. Farbloses Öl; $Siedep._{16}$: 168—170°. Bei einem Versuch, in chloroformischer Lösung ein Molekül Brom an die Substanz anzulagern, wurden nur Spuren eines festen Körpers erhalten; das meiste verharzte.

0,0568 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,0.

Ob das aus Silberindazol und Allylessigsäurechlorid bei niedriger Temperatur erhaltene Öl identisch oder isomer mit dem vorigen war, ließ sich nicht feststellen, da das Produkt nicht in reinem Zustand gewonnen wurde. Ein Versuch zur Bromanlagerung führte gleichfalls zu Schmieren.

stab. 2-Chloracetyl-indazol. Lange, derbe, monokline Prismen aus Äther oder Petroläther. Eine Reihe unter verschiedenen Bedingungen bei tiefer Temperatur ausgeführte Versuche lieferten sämtlich ausschließlich die gleiche, bei 82—83° schmelzende Verbindung. Die Substanz läßt sich nicht nur unter vermindertem Druck — $Siedep._{10}$: 162° —, sondern auch unter gewöhnlichem ohne Veränderung destillieren und wird durch trocknen Chlorwasserstoff in Äther nicht verseift.

0,1367 g Subst.: 6,9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_7ON_2Cl$ Ber. Cl 18,2 Gef. Cl 17,9.

stab. 2-Dichloracetyl-indazol. Derbe, weiße Nadeln aus Petroläther. Schmelzp.: 80—82°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig. Kann bei raschem Arbeiten auch aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Geht unter einem Druck von 13 mm bei 168—170° unverändert über.

0,1436 g Subst.: 0,1794 g AgCl.

$C_9H_6ON_2Cl_2$ Ber. Cl 31,0 Gef. Cl 30,9.

Versuche zur Darstellung eines labilen Isomeren verliefen analog wie bei der Monoacetylverbindung.

stab. 2-Trichloracetyl-indazol. Bei allen Versuchen wurde nur eine bei 116—117° schmelzende Verbindung gewonnen. Glasglänzende, kleine Prismen aus Petroläther oder Äther. Leicht löslich in Benzol. Wird durch Alkohol leicht verseift.

Digitized by Google

0,0446 g Subst.: 4,1 ccm N (12°, 741 mm).

$C_9H_5ON_3Cl_3$ Ber. N 10,6 Gef. N 10,6.

stab. 2-Cyanacetyl-indazol. Einziges Produkt aller Versuche war ein Körper vom Schmelzp. 164—165°, der bei tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbad unverändert blieb. Farblose Krystalle. Läßt sich aus wenig Benzol oder Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisieren.

0,0487 g Subst.: 9,6 ccm N (9,5°, 740 mm).

$C_{10}H_7ON_3$ Ber. N 22,7 Gef. N 22,9.

stab. 2-Bromacetyl-indazol. Unter verschiedenen Bedingungen wurden Präparate gewonnen, die z. T. anfangs nicht scharf schmolzen, beim Umkrystallisieren jedoch sämtlich die gleiche, bei 73—74° schmelzende Substanz lieferten, die sich nicht weiter veränderte. Ob in einzelnen Fällen vorübergehend eine labile Form entstanden war, läßt sich nicht sagen.

Weiße, feine Nädelchen aus Methylalkohol oder Äther oder Petroläther.

0,1077 g Subst.: 4,52 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_7ON_2Br$ Ber. Br 33,4 Gef. Br 33,5.

stab. 2-[α-Brompropionyl]-indazol. Bei höherer oder niedrigerer Temperatur entstand regelmäßig ein Körper vom Schmelzp. 65—66°. Derbe Nadeln aus Methylalkohol. Leicht löslich in Benzol und Äther, weniger in Äther und Petroläther.

0,1056 g Subst.: 4,13 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_9ON_2Br$ Ber. Br 31,6 Gef. Br 31,3.

stab. 2-[Nitrobenzoyl]-indazol. Wird leicht in fast quantitativer Ausbeute gewonnen; schon das Rohprodukt ist nahezu rein. Kleine, derbe glasglänzende Krystalle aus Benzol; feine Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther und Ligroin. Schmelzp. 186—187°.

0,0715 g Subst.: 10,05 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,7.

In alkoholischer Lösung wird der Körper durch Laugen sofort verseift, durch Säuren langsamer. Ein Versuch, die Verbindung in 75-proc. Essigsäure mit Zink zum 2-Amidobenzoyl-indazol zu reduzieren, lieferte nur *Indazol.* Ebenso wurde bei Reduktionsversuchen mit Aluminiumamalgam in ätherischer oder alkoholischer Lösung neben *Anthranilsäure Indazol* erhalten.

lab. 2-[o-Nitrobenzoyl]-indazol. Der Körper scheidet sich in feinen, glänzenden, hell-grünlichgelb gefärbten Nädelchen ab, wenn man Indazol und o-Nitrobenzoyl-chlorid in ätherischer Lösung bei niedriger Temperatur zusammenbringt, doch ist in diesem Fall diese Vorsicht überflüssig, denn bei vergleichenden Versuchen wurde festgestellt, daß diese „labile" Form nicht nur in heißem *Benzol,* sondern sogar noch bei der Temperatur des siedenden *Toluols* entsteht. Erst bei der Umsetzung in kochendem *Xylol* erhält man das *stabile* Isomere.

Die Substanz läßt sich aus Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig umkrystallisieren; in Aceton ist sie leicht löslich. Schmelzp. 141—142°.

Digitized by Google

0,0902 g Subst.: 12,5 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,5.

Bei einem Druck von 13 mm und einer Badtemperatur von 260° ging der Ester zum größten Teil zwischen 235° und 245° über, die letzten Anteile bis 253°; jedoch lagerte er sich hierbei teilweise um. Die *stabile* Form siedete unter dem gleichen Druck konstant bei 253—254° (Außentemperatur 280°). Unter einem Druck von $2^3/_4$ mm ging dagegen der *labile* Ester fast unverändert bei 202° über, während der Siedepunkt des Isomeren unter 2 mm Druck bei 206—208° lag.

stab. 2-[m-Nitrobenzoyl]-indazol. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Gemisch der Komponenten 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Derbe, weiße Krystalle aus Benzol; feine Nadeln aus Äther. Schmelzp. 134°.

0,0814 g Subst.: 11,5 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,8.

lab. 2-[m-Nitrobenzoyl]-indazol. Ein bei − 15° dargestelltes Produkt schmolz roh bei 142—144°, ein Gemisch mit dem bei 134° schmelzenden stabilen Isomeren bei 130—132°. Einmalige Umkrystallisation aus warmem Äther senkte den Schmelzpunkt auf 138°; beim Versuch, den Körper aus Methylalkohol umzukrystallisieren, wurde er verseift, wobei reiner *m-Nitrobenzoesäure-methylester* entstand. Da sich somit die Substanz nicht reinigen ließ, ist es fraglich, ob 142—144° der wahre Schmelzpunkt der Verbindung ist. Geschmolzene Proben zeigten nach dem Wiedererstarren scharf den Schmelzp. 134° der stabilen Form.

stab. 2-[p-Nitrobenzoyl]-indazol. Wurde durch kurzes Zusammenschmelzen von Indazol und Säurechlorid erhalten. Glasglänzende, feine, weiße Nadeln aus Benzol oder Alkohol oder Eisessig. Schmelzp. 164—165°.

0,0842 g Subst.: 12,05 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,9.

lab. 2-[p-Nitrobenzoyl]-indazol. Stellt man den Körper aus Indazolsilber dar, so scheiden sich aus dem Äther allmählich in reichlicher Menge grüngelbe Nadeln aus, die sich aus Äther bequem umkrystallisieren lassen. Um den Rest der Substanz zu gewinnen, kocht man das Gemisch von Chlorsilber und ungelöstem Nitrobenzoat mit Aceton aus und dampft den Auszug zur Trockne ein. Arbeitet man mit freiem Indazol und Säurechlorid, so entzieht man dem Niederschlag das salzaure Indazol durch verd. Salzsäure und verreibt den Rückstand mit wenig Alkohol und Äther.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Kleine Mengen lassen sich aus Methyl- oder Äthyl-alkohol umkrystallisieren; bei längerem Erhitzen tritt dagegen allmählich Spaltung ein, und man erhält Gemische von unverseiftem Nitrobenzoat und dem betreffenden Ester der *p*-Nitrobenzoesäure.

Bei langsamem Anwärmen zeigt die Substanz den Schmelzpunkt der stabilen Form (165°); im vorgewärmten Bad schmilzt sie scharf bei 137° bis

Digitized by Google

138°, erstarrt wieder und schmilzt zum zweitenmal bei 165°. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbad hält sie aus.

0,0746 g Subst.: 10,5 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,7.

stab. 2-[o-Nitrobenzoyl]-5-brom-indazol. Wurde durch kurzes Zusammenschmelzen der Komponenten in quantitativer Ausbeute gewonnen. Derbe, weiße Prismen aus Eisessig; leicht löslich in Aceton und Benzol. Schmelzp. 186—187°.

0,0993 g Subst.: 2,88 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_8O_3N_3Br$ Ber. Br 23,1 Gef. Br 23,2.

Derselbe Körper entstand, als man das oben beschriebene stabile p-Nitrobenzoyl-derivat in Eisessig mit der 6-fachen Menge Brom ungefähr $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmte. Verseifung mit alkoholischem Kali führte zur *stabilen Form des 5-Brom-indazols*; durch alkoholische Säure wurde die Substanz dagegen bei $^1/_4$ stündigem Erwärmen nicht verseift.

lab. 2-[Nitrobenzoyl]-5-brom-indazol. Wurde aus 5-Brom-indazolsilber dargestellt und aus Äther umkrystallisiert. Flache, glänzende, schwach gelblich-grüne Nadeln und Schuppen. Die Substanz schmilzt fast bei der gleichen Temperatur, wie das stabile Isomere — bei 189° —, ein Gemisch ungefähr gleicher Teile beider Substanzen aber bereits bei etwa 160°.

0,0953 g Subst.: 2,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_8O_3N_3Br$ Ber. Br 23,1 Gef. Br 23,1.

Als eine Probe des Körpers auf dem Wasserbad erhitzt wurde, war der Schmelzpunkt nach 2 Stunden unverändert; nach 4 Stunden war er um eine Kleinigkeit — auf 179—185° — gesunken. Eine Probe, die $^1/_2$ Stunde auf 260° erhitzt worden war, schmolz unscharf zwischen 150° und 160°; es war also zum Teil Umlagerung eingetreten.

4 Versuche, diese Verbindung durch Bromierung des *lab. o*-Nitrobenzoyl-derivates darzustellen, lieferten übereinstimmend neben schmierigen Produkten *3,5-Dibrom-indazol.* Der Unterschied in der Verseifbarkeit der stabilen und labilen Formen dieser Acyl-derivate tritt hierin deutlich zutage.

stab. 2-[o-Chlorbenzoyl]-indazol. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol, Petroläther, Eisessig und Benzol umkrystallisieren und bildet kleine, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 99°.

0,1156 g Subst.: 4,42 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 13,8 Gef, Cl 13,6

lab. 2-[o-Chlorbenzoyl]-indazol. Krystallisiert aus Petroläther in feinen, ganz schwach gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 76—77°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Methylalkohol. Nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad schmolz eine Probe bei 89—91°, war also zum größten Teil umgelagert.

0,1231 g Subst.: 4,79 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 13,8 Gef. Cl 13,8.

Digitized by Google

stab. 2-Phenylacetyl-indazol. Flache Nadeln aus Methylalkohol oder Petroläther; mäßig löslich in Äther, leicht in Aceton und Benzol. Schmelzp. 67—68°.

0,0962 g Subst.: 10,1 ccm N (10°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$ Ber. N 11,9 Gef. N 12,2.

lab. 2-Phenylacetyl-indazol. Kleine, glasglänzende Prismen aus Petroläther. In allen Mitteln weniger löslich als das Isomere. Schmelzp. 106 bis 108°.

stab. 2-[o-Nitrophenyl-acetyl]-indazol.[1]) Seideglänzende, feine Nädelchen aus Benzol + Leichtbenzin. Schmelzp. 124—125°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Leichtbenzin. Kann bei raschem Arbeiten aus Alkohol umkrystallisiert werden; bei längerem Kochen tritt Verseifung ein.

0,0657 g Subst.: 8,5 ccm N (11°, 739 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 15,0 Gef. N 14,9.

lab. 2-[o-Nitrophenyl-acetyl]-indazol. Kleine Nadeln aus Methylalkohol. Im allgemeinen schwerer löslich als das Isomere. Als der bei 107—108° schmelzende Körper 10 Minuten auf 130° erhitzt worden war, lag der Schmelzpunkt der wiedererstarrten Probe bei 117°; die Substanz war also nahezu vollständig in das stabile Isomere umgelagert worden, denn ein Gemisch ungefähr gleicher Teile der beiden Isomeren schmilzt bereits unter 100°. Läßt man derartige Gemische erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt von neuem, so findet man ihn bei 124° oder wenig tiefer; in Anwesenheit der stabilen Form findet somit die Umlagerung der labilen wesentlich leichter statt.

stab. 2-Cinnamoyl-indazol. Feine, weiße Nädelchen aus Petroläther leicht löslich in den meisten Mitteln. Schmelzp. 120—121°.

0,0889 g Subst.: 8,1 ccm N (10°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. N 11,8 Gef. N 11,2.

lab. 2-Cinnamoyl-indazol. Wurde bei — 17° dargestellt. Die Krystalle, die sich bei dem ersten Versuch zunächst ausschieden, schmolzen bei 148—151°; durch Umkrystallisieren aus Petroläther vom Siedep. 40—50° sank der Schmelzpunkt auf 115—138°, die Substanz hatte sich also bereits zum Teil umgelagert. Bei einem zweiten Versuch löste man das Rohprodukt, das bei 147—153° schmolz, in wenig kaltem Benzol auf und spritzte mit niedrig siedendem Petroläther aus. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Probe lag bei 152—156°. Auf weitere Reinigungsversuche wurde verzichtet.

Weiße Nädelchen. Durch längeres Kochen in Benzol wurde die Verbindung vollständig in die stabile Form übergeführt.

---

[1]) Die *o*-Nitrophenyl-essigsäure wurde nach den vortrefflichen Vorschriften von Reissert [B. 30, 1036 (1897); A. 403, 188 (1914)] gewonnen; die Ausbeute war noch größer als angegeben. Für die Darstellung des Chlorids bediente man sich des Verfahrens von Pschorr und Hoppe [B. 42, 2547 (1910)].

Digitized by Google

stab. 2-[o-Nitrocinnamoyl]-indazol. Nach mehrfachem Umkrystallisieren, erst aus Benzol, dann aus Aceton, unter Zusatz von Tierkohle, stellte die Substanz feine, farblose Nädelchen dar. Fast unlöslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp. 185—187°.

0,0982 g Subst.: 12,1 ccm N (10°, 738 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,3.

lab. 2-[o-Nitrocinnamoyl]-indazol. Lebhaft grüngelb gefärbte, verfilzte, feine Nädelchen aus Aceton. In den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich. Erhitzt man die bei 156—157,5° schmelzende Verbindung über den Schmelzpunkt der stabilen Form (185—187°), so wird die Schmelze allmählich farblos und geht in das Isomere über.

0,0628 g Subst.: 7,95 ccm N (10°, 734 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,6.

Indazol-2-carbonsäure-chlorid (III). In eine auf — 10° abgekühlte Lösung von Indazol in absolutem Äther leitet man Phosgen ein. Es scheidet sich sofort salzsaures Indazol aus, das aber bei weiterem Einleiten des Gases wieder in Lösung geht. Nur ein kleiner Rückstand bleibt, der aus dem *Kohlensäure-di-indazylid* (I) besteht. Man saugt von ihm ab und dunstet das Filtrat im Vakuum ein, wobei sich das *Indazol-carbonsäurechlorid* bald in Krystallen abzuscheiden beginnt. Zur Reinigung kann man es aus Äther oder Petroläther umkrystallisieren.

Feine Nadeln vom Schmelzp. 73—74°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

0,2980 g Subst. 16,64 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_5ON_2Cl$ Ber. Cl 19,6 Gef. Cl 19,8.

Erhitzt man das Chlorid mit *Wasser*, so schmilzt es erst und geht dann in Lösung. Auf Zusatz von Ammoniak fällt *Indazol* aus.

Als man das Chlorid einige Zeit mit *Methylalkohol* kochte und dann die Lösung eindampfte, erstarrte der Rückstand beim Erkalten und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus stark verdünnter Salzsäure durch seinen Schmelzp. 60° und die Mischprobe als *Indazol-2-carbonsäure-methylester.*[1])

Indazol-2-carbonsäure-amid. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine absolut ätherische Lösung des Chlorids fiel ein Gemisch von Salmiak und dem Säureamid aus, das durch Verreiben mit Wasser in seine Bestandteile zerlegt wurde.

---

[1]) Auwers u. Schaich, B. 54, 1768 (1921).

Digitized by Google

Derselbe Körper entstand, jedoch weniger rein, als man äquimolekulare Mengen von Indazol und Harnstoffchlorid miteinander verrieb und die Mischung nach Beendigung der lebhaften Reaktion noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmte.

Feine Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 167°. Läßt sich auch aus Äther, Methylalkohol, Benzol und Schwerbenzin umkrystallisieren.

0,0667 g Subst.: 15,8 ccm N (16°, 749 mm).

$C_8H_7ON_3$ Ber. N 26,1 Gef. N 26,2.

Heiße, dünne Natronlauge spaltet den Körper allmählich in Indazol, Kohlensäure und Ammoniak, doch war bei einem Versuch nach 7stündigem Kochen erst die Hälfte der angewandten Substanz zersetzt.

Ein Versuch, aus Indazol-silber und Harnstoffchlorid in ätherischer Aufschlämmung bei Zimmertemperatur eine labile Form des Amids zu gewinnen, lieferte kein klares Ergebnis und soll daher wiederholt werden.

Kohlensäure-2,2'-di-indazylid (I). Der Körper entsteht, wie bereits bemerkt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Indazol-carbonsäure-chlorids. In guter Ausbeute erhält man ihn, wenn man äquimolekulare Mengen von jenem Chlorid und Indazol zusammen auf dem Wasserbad erwärmt. Ebenso glatt bildet er sich, wenn man das Carbonsäurechlorid über freier Flamme vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Sobald kein Phosgen mehr entweicht, läßt man erkalten und krystallisiert die erstarrte Schmelze einmal aus Benzol um. Auch bei Versuchen, das Indazol-carbonsäure-chlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode mit Benzol zu verkuppeln, trat die Verbindung regelmäßig auf.

Glasglänzende, flache Nadeln aus Benzol, Schwerbenzin oder Äther. Schmelzp.: 137—138°. Kleine Mengen lassen sich auch aus Methylalkohol umkrystallisieren, aber schon nach 5 Minuten ist der Körper durch siedenden Methylalkohol zum größten Teil in Indazol-2-carbonsäureester und Indazol gespaltet.

0,1046 g Subst.: 19,7 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{15}H_{10}ON_4$ Ber. N 21,4 Gef. N 21,6.

Eine mit der eben beschriebenen *stabilen* Form isomere *labile* Modifikation erhält man, wenn man Indazol-silber und Indazol-carbonsäure-chlorid in trocknem Äther bei etwa $-10°$

Digitized by Google

aufeinander einwirken läßt. Die erste Krystallabscheidung, die bei einem solchen Versuch gewonnen wurde, bestand aus Nadeln, die beim Einbringen in ein auf 140° vorgewärmtes Bad bei 149—151° schmolzen. Ein Gemisch mit dem stabilen Isomeren schmolz, als es in ein Bad von 125° gebracht wurde, sofort zusammen. Ließ man die einige Zeit auf diese Temperatur erwärmte Schmelze erstarren und bestimmte den Schmelzpunkt von neuem, so fand man ihn jetzt bei 136—137°; die labile Form hatte sich also völlig in die stabile umgewandelt.

stab. 2-Indazol-carbonsäure-anilid (VI). Diesen Körper erhält man, wenn man äquimolekulare Mengen von Indazol und Phenyl-isocyanat miteinander verreibt und zum Schluß etwas auf dem Wasserbad erwärmt.

Die gleiche Verbindung entsteht regelmäßig aus Indazolcarbonsäurechlorid und Anilin, auch wenn man bei tiefen Temperaturen, etwa — 15°, arbeitet. Anzeichen für die Bildung einer labilen Form wurden bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

Derbe, glasglänzende Krystalle aus Benzin. Kann auch aus Äther oder Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 104° bis 105°.

0,1684 g Subst.: 0,4376 g CO_2, 0,0692 g H_2O.

$C_{14}H_{11}ON_3$	Ber. C 70,9	H 4,7.
	Gef. „ 70,9	„ 4,6.

lab. Indazol-2-carbonsäure-anilid. Die gesuchte labile Form bildete sich, als man Indazol und Phenyl-isocyanat in trocknem Äther bei — 15° aufeinander einwirken ließ. Der Körper schied sich in schönen Krystallen ab, die bei 105—106° schmolzen und daher zunächst für identisch mit der beschriebenen Verbindung gehalten wurden. Der Mischschmelzpunkt, der bei 80° bis 85° lag, bewies jedoch die Verschiedenheit beider Substanzen. Feine, weiße Nädelchen aus Benzol, Äther und Petroläther.

Eine Probe, die auf dem Wasserbad erwärmt wurde, verflüssigte sich bald; nach 2 Stunden schmolz die Substanz für sich und mit dem stabilen Isomeren gemischt bei 99—100°, war also zum größten Teil umgelagert.

0,0692 g Subst.: 11,0 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$	Ber. N 17,7	Gef. 18,0.

Digitized by Google

stab. Bernsteinsäure-2,2'-di-indazylid (II). Aus 2 Mol Indazol und 1 Mol Succinylchlorid in der Hitze. Kleine, flache, glasglänzende Nadeln aus Benzol + Benzin. Leicht löslich in heißem Eisessig und Aceton, sehr schwer in Äther und Leichtbenzin.

0,1272 g Subst.: 20,35 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_4$ Ber. N 17,6 Gef. N 17,9.

lab. Bernsteinsäure-2,2'-di-indazylid. Aus Indazol-silber (2 Mol.-G.) und Succinylchlorid (1 Mol.-G.) bei tiefer Temperatur. Beim Eindunsten des Filtrates vom Chlorsilber schieden sich schwach grünlich-gelbe Nädelchen aus, die bei 140° schmolzen. Bei 145° wurde die Schmelze wieder fest und schmolz zum zweitenmal bei 159°, dem Schmelzpunkt der stabilen Form. Ein Gemisch beider Isomerer schmolz bei 130°, wobei sich die labile Form bereits in die stabile umlagerte.

0,1384 g Subst.: 22,1 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_4$ Ber. N 17,6 Gef. N 17,9.

Bernsteinsäure-2-mono-indazylid. Das *Chlorid* dieser Verbindung (IV) entstand neben dem Di-indazylid, als man äquimolekulare Mengen von Indazol-silber und Succinylchlorid in trocknem Äther bei — 10° zur Umsetzung brachte. Beim Auskochen mit Äther blieb der größte Teil des Di-indazylids ungelöst; ein weiterer Teil schied sich ab, als man das Filtrat stark abkühlte. Man filtrierte abermals und suchte den letzten Rest der Beimengung durch fraktionierte Fällung mit Petroläther zu beseitigen, doch gelang es nicht, auf diese Weise ein analysenreines Präparat des Chlorids zu gewinnen.

Um es in die zugehörige *Säure* zu verwandeln, erwärmte man es kurze Zeit mit Eisessig und spritzte dann mit Wasser aus. Beim Verreiben des Niederschlags mit Soda blieb ein kleiner Rückstand; aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern die gewünschte Säure aus und wurde nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd aus Benzol umkrystallisiert.

Feine; weiße Nädelchen vom Schmelzp. 146—147°. Zersetzung tritt erst zwischen 230° und 240° ein. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

0,0419 g Subst.: 4,8 ccm N (16,5°, 753 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 12,8 Gef. N 13,1.

Digitized by Google

stab. 2-[p-Toluol-sulfuryl]-indazol. Äquimolekulare Mengen von Indazol und p-Toluolsulfosäurechlorid wurden 4 Stunden miteinander auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verreiben mit Salzsäure krystallisierte man die Substanz aus einem Gemisch von Schwer- und Leicht-benzin um. Kleine, weiße, derbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton; schwer in Petroläther.

0,0705 g Subst.: 6,5 ccm N (21°, 749 mm). — 0,1878 g Subst.: 0,1149 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_2NS$ Ber. N 10,3 S 11,8
Gef. „ 10,3 „ 11,5.

lab. 2-[p-Toluolsulfuryl]-indazol. Wurde nach der Pyridinmethode gewonnen. Kleine, weiße, sechseckige Krystalle aus viel Äther. In Alkohol, Aceton und Benzol leicht löslich, ziemlich schwer in Äther, schwer in Benzin.

Beim Umkrystallisieren aus Schwerbenzin lagerte sich die Substanz in das stabile Isomere um. Ebenso entstand die stabile Form, wenn die labile Verbindung längere Zeit auf dem Wasserbad oder kurz über ihren Schmelzpunkt (104—105°) erhitzt wurde.

0,1263 g Subst.: 11,8 ccm N (17°, 746,5 mm).

$C_{14}H_{12}O_2NS$ Ber. N 10,3 Gef. N 10,6.

Indazol-2-carbonsäure-phenylester. Diese bereits bekannte Verbindung erhält man rasch in vorzüglicher Ausbeute, wenn man Indazol-2-carbonsäure-chlorid auf trocknes Natrium-phenolat, das in Äther aufgeschlämmt ist, einwirken läßt. Nach kurzem Schütteln auf der Maschine ist die Umsetzung vollendet. Man filtriert vom Kochsalz ab und dunstet das Filtrat ein; der Rückstand ist nahezu reiner Ester, denn der Schmelzpunkt wurde bei 88—91°, statt 91°, gefunden.

Versuche, den Ester durch Destillation unter verschiedenen Drucken in Phenyl-indazol zu verwandeln, waren ebenso erfolglos wie früher, da neben Produkten völliger Zersetzung nur *Indazol* und *Phenol* entstanden.

Indazol-2-carbonsäure-o-nitrophenylester. Ein Gemisch von o-Nitrophenol-natrium, Indazol-carbonsäure-chlorid und trocknem Äther wurde etwa 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, bis die rote Farbe des Salzes völlig verschwunden war. Dann arbeitete man in bekannter Weise auf und krystallisierte den Verdampfungsrückstand aus Tetrachlorkohlenstoff um.

Feine, verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Benzin und Äther. Der Ester ist auch in starker Säure nicht löslich.

0,0680 g Subst.: 8,85 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{14}H_9O_4N_3$ Ber. N 14,8 Gef. N 14,9.

Als der Ester unter einem Druck von 30 mm destilliert wurde, ging zunächst zwischen 135° und 140° etwas o-Nitrophenol über, dann folgte eine Fraktion, die unter 27 mm Druck in der Hauptsache bei ungefähr 245° siedete und schon im Ansatzrohr erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert der

Digitized by Google

Tabelle[1])

Nr.	Name	Proz.-Geh.	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	2-Acetyl-indazol *stab.*	100	$C_9H_8O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	160,08	16,8°	1,1886	1,58240	1,58955
	2-Acetyl-indazol *stab.*	100	„	160,08	100,0°	*1,1184*	*1,54669*	*1,55363*
	2-Acetyl-indazol *stab.*	10,013	„	160,08	20,0°	1,1018	1,61568	1,62425
	Chinolin	100	—	—	20,4°	1,0932	1,61908	1,62775
2	2-Acetyl-indazol *lab.*	7,480	$C_9H_8O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	160,08	18,7°	1,1007	1,61813	1,62682
	Chinolin	100	—	—	18,6°	1,0947	1,62000	1,62863
3	2-Chloracetyl-indazol *stab.*	100	$C_9H_7O''^{N-N=CN-CO}Cl\urcorner_3$	194,53	99,6°	*1,2636*	*1,56707*	*1,57393*
4	2-[n-Butyryl]-indazol *stab.*	100	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	188,12	33,5°	1,1090	1,55242	1,55854
	2-[n-Butyryl]-indazol *stab.*	10,283	„	188,12	15,0°	1,1008	1,61469	1,62343
	2-[n-Butyryl]-indazol *stab.*	9,092	„	188,12	15,1°	1,1001	1,61542	1,62414
	Chinolin	100	—	—	15,2°	1,0981	1,62091	1,62977
5	2-[n-Butyryl]-indazol *lab.*	11,109	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	188,12	12,85°	1,1024	1,61730	1,62593
	2-[n-Butyryl]-indazol *lab.*	9,683	„	188,12	13,35°	1,1018	1,61773	1,62633
	Chinolin	100	—	—	13,65°	1,0992	1,62160	1,63027
6	2-Isobutyryl-indazol *stab.*	100	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	188,12	12,8°	1,1136	1,55902	1,56534
	2-Isobutyryl-indazol *stab.*	100	„	188,12	15,2°	1,1137	1,55741	1,56374
	2-Isobutyryl-indazol *stab.*	100	„	188,12	14,9°	1,1166	1,55881	1,56517
7	2-Isobutyryl-indazol *lab.*	100	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	188,12	13,0°	1,1159	1,56948	1,57671
8	2-Isovaleryl-indazol *stab.*	100	$C_{12}H_{14}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	202,13	16,3°	1,0879	1,54870	1,55546
9	2-Allyl-acetyl-indazol *stab.*	100	$C_{12}H_{12}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_4$	200,12	22,6°	1,1172	1,56427	1,57070
10	2-Acetyl-3-äthyl-indazol *stab.*	100	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=CN-CO}\urcorner_3$	188,12	51,5°	*1,0951*	*1,55014*	*1,55639*
	2-Acetyl-3-äthyl-indazol *stab.*	100	„	188,12	57,0°	*1,0881*	*1,54747*	*1,55370*

[1]) Die bei höheren Temperaturen erhaltenen Werte sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

Digitized by Google

III:

n_β^t	n_γ^t	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,60812	1,62611	43,71	44,97	44,07	45,42	1,17	1,61	1,93	2,71	+1,26	+1,35	+0,44	+0,78[1]	1
1,57081	—		*45,37*		*45,85*		*1,65*		—	*+1,66*	*+1,78*	*+0,48*	—	
1,64627	—		45,13		45,62		1,68		—	+1,36	+1,48	+0,34	—	
1,65005	—													
1,64935	1,67070	43,71	45,96	44,07	46,55	1,17	2,06	1,93	3,62	+2,25	+2,48	+0,89	+1,69	2
1,65105	1,67207													
1,59155	—	48,55	*50,30*	48,94	*50,80*	1,25	*1,76*	3,07	—	*+1,75*	*+1,86*	*+0,51*	—	3
1,57460	1,58971	52,91	54,24	53,31	54,73	1,31	1,78	2,16	2,98	+1,33	+1,42	+0,47	+0,82	4
1,64497	—		54,12		54,70		1,86		—	+1,21	+1,39	+0,55	—	
1,64585	—		54,35		54,93		1,89		—	+1,44	+1,62	+0,58	—	
1,65196	—													
1,64832	—	52,91	55,64	53,31	56,26	1,31	2,30	2,16	—	+2,73	+2,95	+0,99	—	5
1,64872	—		55,64		56,26		2,26			+2,73	+2,95	+0,95	—	
1,65274	—													
1,58140	1,59652	52,91	54,54	53,31	55,05	1,31	1,79	2,16	2,98	+1,63	+1,74	+0,48	+0,82	6
1,58002	—		54,41		54,92		1,81		—	+1,50	+1,61	+0,50	—	
1,58160	—		54,38		54,89		1,82			+1,47	+1,58	+0,51	—	
1,59536	—	52,91	55,27	53,31	55,85	1,31	2,04	2,16	—	+2,36	+2,54	+0,73	—	7
1,57012	1,58451	57,51	59,07	57,92	59,60	1,38	1,90	2,27	3,16	+1,56	+1,68	+0,52	+0,89	8
1,58716	1,60470	57,01	58,28	57,46	58,83	1,47	1,93	2,41	3,39	+1,27	+1,37	+0,46	+0,98	9
1,57261	—	52,91	*54,74*	53,31	*55,25*	1,31	*1,83*	2,16	—	*+1,83*	*+1,94*	*+0,52*	—	10
1,56983	—		*54,87*		*55,38*		*1,84*		—	*+1,96*	*+2,07*	*+0,53*	—[2]	

[1]) Vgl. Fußnote zu Tab. II auf S. 11. [2]) Das ursprüngliche *labile* Präparat hatte sich während der Untersuchung in die *stabile* Form umgelagert.

Digitized by Google

Tabelle III:

Nr.	Name	Proz. Geh.	Formel	Mol. Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
11	2-Acetyl-6-methyl-indazol *stab.*	100	$C_{10}H_{10}O''^{N-N=C}{}^{N-CO}{}_{\backslash}{}_{3}$	174,10	4,95°	1,1623	1,57984	1,5867
12	2-Propionyl-5-methyl-indazol *stab.*	100	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=C}{}^{N-CO}{}_{\backslash}{}_{3}$	188,12	100,0°	*1,0544*	*1,53073*	*1,5368*
13	2-Propionyl-5-methyl-indazol *lab.*	100	$C_{11}H_{12}O''^{N-N=C}{}^{N-CO}{}_{\backslash}{}_{3}$	188,12	99,4°	*1,0505*	*1,54419*	*1,5509*

Körper in farblosen, feinen Nadeln, die bei 153—154° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Benzin.

0,1123 g Subst.: 17,7 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{12}H_9O_2N_3$ Ber. N 17,6 Gef. N 17,4.

Der Analyse zufolge ist die Substanz ein *Nitrophenyl-indazol*, das aus dem Ester durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden ist, vermutlich das 2-Derivat, doch ist dies nicht sicher, da der Abbau zum bekannten 2-Phenyl-indazol über die Amido-verbindung wegen ungenügender Substanzmenge nicht durchgeführt werden konnte. Aus dem gleichen Grunde konnte auch die Natur einer bei 78—79° schmelzenden Verbindung nicht aufgeklärt werden, die bei einem zweiten Versuch neben der ersten entstand.

Das Nitrophenyl-indazol wird von konz. Salzsäure langsam aufgenommen, aber schon durch wenig Wasser wieder ausgefällt.

Indazol-2-thiocarbonsäure-p-tolylester (V). Wurde analog dem Carbonsäurephenylester aus Indazol-carbonsäure-chlorid und p Thiokresolnatrium dargestellt.

Glänzende, lange Nadeln vom Schmelzp. 123°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther und Benzin.

0,1554 g Subst.: 14,7 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2S$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,6.

Bei der Destillation im Vakuum wurde zum Teil *p-Thiokresol* zurückgebildet. Aus den höher siedenden Anteilen wurde ein stickstoffhaltiger, schwefelfreier Körper vom Schmelzp. 197—199° gewonnen, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

2-Pikryl-indazol. Äquimolekulare Mengen von Indazol und Pikrylchlorid wurden kurze Zeit über freier Flamme erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Substanz konstant bei 208—210°.

0,0777 g Subst.: 14,75 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{13}H_7O_6N_5$ Ber. N 21,3 Gef. N 21,1.

Digitized by Google

(Fortsetzung).

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,60479	1,62177	48,31	49,84	48,69	50,32	1,24	1,73	2,04	2,90	+1,53	+1,63	+0,49	+0,86	11
1,55312	—	52,91	*55,18*	53,31	*55,70*	1,31	*1,92*	2,16	—	+2,27	+2,46	+0,61	—	12
1,57242	—	52,91	*56,55*	53,31	*57,13*	1,31	*2,41*	2,16	—	+3,64	+3,82	+1,10	—	13

Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften, denn er wird auch von starker Salzsäure nicht gelöst. Aus Benzol scheidet er sich in großen, derben, goldglänzenden rhombischen Platten ab. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Spektrochemisches Beobachtungsmaterial

(vgl. dazu Tab. III, S. 30—33).

Bei den Bestimmungen in Chinolin wurden die von Krollpfeiffer[1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Die Dichten sind, wie immer, auf den luftleeren Raum reduziert. Über den Ersatz von n_D durch n_{He} und die Berechnung von M_D vgl. Auwers, B. **56**, 1681 (1923).

Bei der Berechnung der „theoretischen" Werte der Mol-Refraktionen und Dispersionen wurden für die beiden Stickstoffatome folgende Werte benutzt:

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
N=N=C	3,40	3,46	0,19	0,34
N=CO	2,61	2,64	0,10	0,17

Die Ableitung dieser Werte wird an anderer Stelle gegeben werden.

[1]) A. **430**, 200 (1923).

Digitized by Google

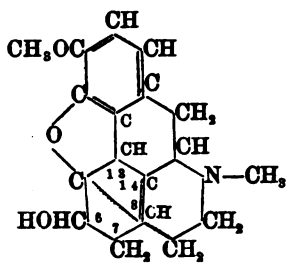
Beiträge zur Kenntnis des α-Methylmorphimethins und seiner Isomeren;

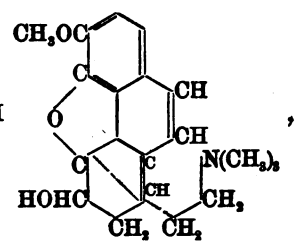
von *Edmund Speyer* und *Karl Koulen.*

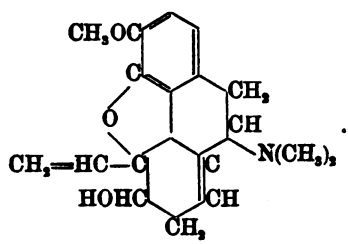
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. April 1924.)

Auf Grund umfangreicher Untersuchungen auf dem Gebiet des Morphins und des Kodeins stellten Knorr und Hörlein für das Kodein Formelbild (I) auf. Hesse[1]) und Grimaux[2]) erhielten aus dem Kodeinjodmethylat durch Kochen mit Alkali eine am Stickstoff aufgespaltene Base, welche sie Methylmorphimethin nannten (Formel II oder III).

I 

II 

III 

Außer der aus Kodein erhaltenen Methinbase wurden durch spätere Untersuchungen auf dem Kodeingebiete noch 5 isomere Methylmorphimethine aufgefunden, weshalb Knorr für die oben erwähnte Methinbase die Bezeichnung α-Methylmorphimethin einführte.

[1]) A. 222, 218 (1884). [2]) A. ch. [5] 27, 276 (1882).

Digitized by Google

Das zweite (β-)Methylmorphimethin stellte Knorr[1]) durch Kochen der α-Verbindung mit alkoholischem Kali dar.

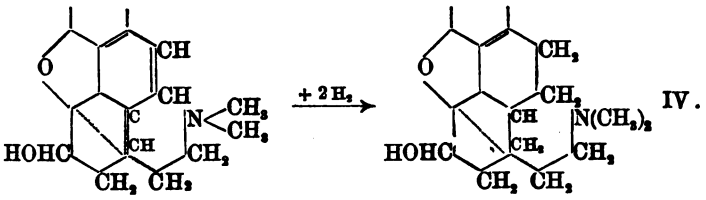
Er nahm für α- und β-Methylmorphimethin zuerst nur optische Isomerie an; späterhin äußerte er seine Ansicht über die Beziehungen zwischen α- und β-Methylmorphimethin folgendermaßen in einer Fußnote[2]):

„Auf der Verschiebung dieser Doppelbindung von Δ 8.14 nach Δ 14.13 beruht nach unserer Meinung die Umwandlung von α- in β und γ in δ-Methylmorphimethin. Da sich das ε-Methylmorphimethin aus Pseudokodein nicht in gleicher Weise wie α- und γ-Methylmorphimethin isomerisieren läßt, so muß im Pseudokodein die Doppelbindung bereits zwischen 13 und 14 angenommen werden, was mit dem Charakter dieser Base als sekundären Alkohol im besten Einklang steht."

Freund und Melber[3]) stellten durch Verkochen des Dihydro-kodeinjodmethylats mit Alkali das *des*-N-Methyl-dihydrokodein her, welches an der neu entstandenen Doppelbindung 9.10 bei der Palladium-Wasserstoffkatalyse 1 Mol. Wasserstoff addierte unter Bildung von Dihydro-*des*-N-methyl-dihydro-kodein (Formel IV).

Zu der gleichen Verbindung gelangten auf einfacherem Wege Wieland und Koralek, als sie α-Methylmorphimethin der Hydrierung mit Palladium–Wasserstoff unterwarfen.[4])

Die Entstehung des Tetrahydro-α-methylmorphimethins aus dem α-Methylmorphimethin durch Palladium–Wasserstoffkatalyse wird durch folgende abgekürzte Formelbilder erklärt.



IV.

Überträgt man die beim α-Methylmorphimethin angewandte Hydrierungsmethode auf das β-Methylmorphimethin, so gelangt man unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff zu einem tetrahydrierten Methylmorphimethin, das sich in seinen Eigenschaften als völlig identisch mit dem Tetrahydro-α-methylmorphimethin erweist. Diese Identität wurde auch dadurch bewiesen, daß

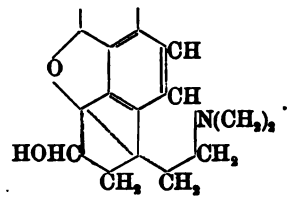
---

[1]) B. **35**, 3009 (1902).
[2]) B. **40**, 3347 (1907).
[3]) J. pr. **101**, 1 (1921).
[4]) A. **433**, 270 (1923).

Digitized by Google

die Acetylderivate beider Basen bei der Hydrierung mit Palladium–Wasserstoff unter Aufnahme von je 2 Mol. Wasserstoff dasselbe Acetyl-tetrahydro-α-methylmorphimethin liefern.

Nach diesen Versuchsergebnissen darf man annehmen, daß die Umlagerung von α-Methylmorphimethin in β-Methylmorphimethin auf einer Verschiebung einer Doppelbindung im Molekül beruht. Welche Doppelbindung dabei in Frage kommt, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden; der Knorr-Hörleinschen Kodeinformel entsprechend, könnte nur eine Verschiebung der Doppelbindung 8, 14 nach 13, 14 stattgefunden haben. Nach dieser Auffassung käme dem β-Methylmorphimethin Formel V zu.

V 

Freund und Melber hatten gezeigt, daß das von ihnen dargestellte Chlorodihydrokodid analog dem Kodein über das Jodmethylat eine chlorhaltige Methinbase liefert, deren neu entstandene Doppelbindung 9, 10 bei der Palladium–Wasserstoffreduktion abgesättigt wird, während das Chlor hierbei im Molekül verbleibt. Behandelt man das Tetrahydro-α-methylmorphimethin mit Phosphorpentachlorid, so entsteht eine ölige chlorierte Base, deren Chlorhydrat und Jodmethylat die Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_2NCl.HCl(CH_3)$ zeigten. Ein Vergleich des Chloro-tetrahydro-α-methylmorphimethin-jodmethylats mit dem von Freund dargestellten Jodmethylat ergab eine auffallende Übereinstimmung.

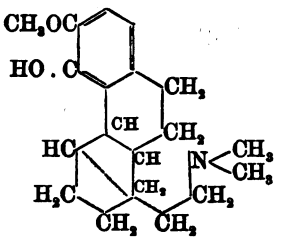
Die Wege, welche zu den beiden Verbindungen führen, machen eine Identität sehr wahrscheinlich. Dem von uns dargestellten Chloro-tetrahydro-α-methylmorphimethin erteilen wir die Formel IV entsprechende Konstitution (Cl an Stelle von OH). Im Gegensatz zu Chloro-α methylmorphimethin[1]) erwies sich das Chloro-tetrahydro-α-methylmorphimethin als außerordentlich beständig; weder Kochen mit Wasser, noch mit verdünnten Säuren oder Alkalien führten eine Veränderung herbei.

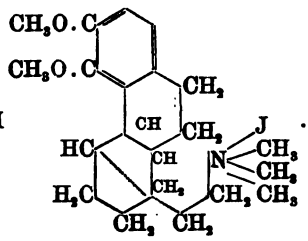
[1]) A. 379, 80 (1911); B. 45, 1572 (1912).

Digitized by Google

Der Grund für diese Widerstandsfähigkeit dürfte in dem Fehlen von aliphatischen Doppelbindungen zu suchen sein.

Durch Reduktion des Chloro-tetrahydro-α-methylmorphimethins mit Natrium und Alkohol konnte ein Austausch des Chlors gegen Wasserstoff erzielt werden. Der neuen Base, die wir Dihydro-desoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin nennen möchten, kommt die Zusammensetzung $C_{19}H_{29}O_2N$ und die Formel VI zu.

VI  ,

VII  .

Sie ist in wäßrigem Kali unlöslich, in alkoholischem dagegen löslich. Daß eine Hydroxylgruppe entstanden ist, konnte durch die Bildung eines Methylätherjodmethylats von der Zusammensetzung $C_{20}H_{31}O_2N.CH_3J$ (Formel VII) nachgewiesen werden.

Danach wäre durch Aufrichtung der Sauerstoffbrücke unter Addition von 1 Mol. Wasserstoff ein Hydroxyl gebildet worden, dessen Haftstelle man in Analogie mit den bereits bekannten Fällen an Kohlenstoffatom 4 annehmen darf. Das Dihydro-desoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin wurde dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Beim Erhitzen des Jodmethylats dieser Base mit Alkali trat neben Trimethylaminabspaltung die Bildung eines in alkoholischem Kali löslichen stickstofffreien Spaltproduktes ein, dem die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$ zukommt.

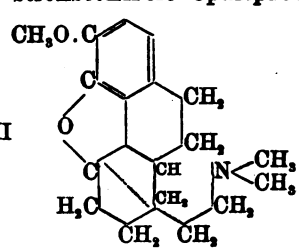
Da das Dihydro-desoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin und damit auch das stickstofffreie Spaltungsprodukt nach dem hier beschriebenen Verfahren nur in geringen Mengen zu erhalten waren, versuchten wir die Base direkt durch Reduktion des Chloro-α-methylmorphimethins mit Palladium–Wasserstoff zu gewinnen. Es ergab sich jedoch, daß bei dieser Reaktion zwei neue halogenfreie Basen von der Zusammensetzung $C_{19}H_{27}O_2N$ entstehen, die sich von der eben beschriebenen Base wesentlich unterscheiden.

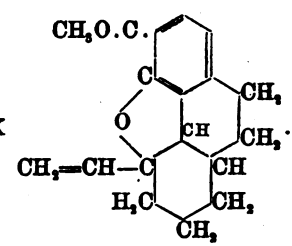
Digitized by Google

Die eine Desoxybase konnte sofort in krystallisiertem Zustande erhalten werden; aus der Mutterlauge ließ sich eine zweite, ölige Desoxybase isolieren, die in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen war. Die ölige Desoxyverbindung war durch die Bildung eines gut krystallisierenden Bromhydrats und Jodhydrats ausgezeichnet. Sie konnte aus ihren Salzen wieder als Öl abgeschieden werden und ließ sich unzersetzt im Vakuum destillieren. Beide Desoxyverbindungen reagierten mit Jodmethyl unter Bildung von Jodmethylaten von der Formel $C_{18}H_{27}O_2N.CH_3J$, woraus die tertiäre Natur des Stickstoffs beider Basen hervorgeht.

Da das Jodmethylat der öligen Desoxybase einen um 37° höheren Zersetzungspunkt besaß als das Jodmethylat der krystallisierten Base, so kann es als ausgeschlossen gelten, daß die ölige Base nur ein Mischprodukt ist. Die Verschiedenheit beider Basen zeigte sich auch deutlich bei Abbauversuchen nach Hofmann.

Das Jodmethylat der krystallisierten Base ließ sich durch Kalilauge in Trimethylamin und ein öliges stickstofffreies Abbauprodukt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_2$[1]) spalten, während das Jodmethylat der öligen Desoxybase beim Erhitzen mit schmelzendem Alkali sich nicht abbauen ließ. Da sowohl beide Desoxybasen, als auch das stickstofffreie Abbauprodukt der krystallisierten Desoxyverbindung in wäßrigem Alkali unlöslich sind, darf man annehmen, daß die Sauerstoffbrücke erhalten geblieben ist. Auf Grund der experimentellen Tatsachen käme für beide Desoxybasen Formel VIII und dementsprechend für das stickstofffreie Spaltprodukt Formel IX in Betracht.

VIII 

IX 

Über die Isomerie zwischen den beiden Desoxyverbindungen

[1]) Die Differenzen zwischen den Analysenwerten und den berechneten Zahlen lassen sich durch die Unmöglichkeit erklären, die geringen Substanzmengen einer weitgehenden Reinigung zu unterziehen.

Digitized by Google

herrscht noch völlige Unklarheit. Vielleicht handelt es sich hier um eine Stereoisomerie.

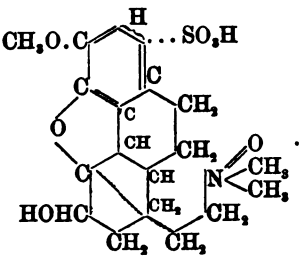
Freund und Speyer[1]) gelang es durch Behandeln des Kodein-N-oxyds mit Sulfoessigsäure zwei isomere Kodein-N-oxyd-sulfonsäuren zu erhalten, die sich vor allem in ihrer Wasserlöslichkeit unterschieden. Es war daher von Interesse, festzustellen, ob die Bildung von N-Oxyd-sulfonsäuren auch bei einer am Stickstoff aufgespaltenen Base sich vollzieht. Zu diesem Zweck haben wir sowohl das α-Methylmorphimethin als auch das Tetrahydro-α-methylmorphimethin in ihr bisher noch unbekanntes Aminoxyd verwandelt, deren Formeln sich aus II und IV durch Anlagerung von O an den tertiären Stickstoff ableiten.

Durch Behandeln mit Sulfoessigsäure konnten wir nur beim Tetrahydro-α-methylmorphimethin zwei isomere N-Oxydsulfonsäuren isolieren, welche sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasser unterscheiden. Wie bezeichnen analog der von Freund und Speyer eingeführten Nomenklatur die in Wasser schwer lösliche Modifikation als „gewöhnliche", die in Wasser leicht lösliche Modifikation soll die Bezeichnung „α-[Tetrahydro-α-methylmorphimethin]-N-oxyd-sulfonsäure erhalten. Für beide Verbindungen schlagen wir Formel X vor.

Ob die Sulfogruppe die Stellung 1 oder 2 im Benzolkern des Moleküls einnimmt, bleibt unentschieden.

Schryver und Lees[2]) stellten aus dem Isokodein durch Spaltung seines Jodmethylates eine Methinbase her, die sie als γ-Methylmorphimethin bezeichneten. Dem γ-Methylmorphimethin käme unter Zugrundelegung der Knorr-Hörleinschen Formel für Isokodein die der α-Verbindung entsprechende Formel II zu mit räumlich geänderter Bindung von OH und H in 6.

X



[1]) B. 44, 2339 (1911).

[2]) Chem. Soc. 79, 563 (1901).

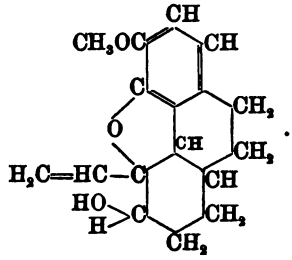
Digitized by Google

Es bestand nunmehr die Absicht, in analoger Weise, wie dies beim α-Methylmorphimethin geschah, die Hydroxylgruppe der sekundären Alkoholgruppe durch Chlor zu ersetzen; von dem so erhaltenen Chloro-γ-methylmorphimethin hätte man dann durch Reduktion event. zu den gleichen hydrierten Desoxyverbindungen wie beim α-Methylmorphimethin gelangen können, was ein Beweis für die rein sterische Isomerie zwischen α- und γ-Methylmorphimethin gewesen wäre. Das beim Behandeln des γ-Methylmorphimethins mit Phosphorpentachlorid entstehende Chlorderivat erwies sich jedoch in allen Eigenschaften schon als identisch mit dem aus α-Methylmorphimethin dargestellten Körper. Zieht man in Betracht, daß das Kodein und das Isokodein nach den Knorr-Hörleinschen Formeln sich nur durch die räumliche Anordnung der sekundären Alkoholgruppe unterscheiden, so ist die Bildung des gleichen Chlorderivats aus α- und γ-Methylmorphimethin nicht überraschend. Einen exakten Beweis für die räumliche Isomerie zwischen α- und γ-Methylmorphimethin bildet das Versuchsergebnis nicht, da auch Strukturisomere wie Kodein und Pseudokodein das gleiche α-Chlorokodid liefern.

Wie beim α-Methylmorphimethin wurde durch Palladium–Wasserstoffkatalyse unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff ein Tetrahydro-γ-methylmorphimethin von der Zusammensetzung $C_{19}H_{27}O_3N$ erhalten, das aus dem erwähnten sterischen Grunde von dem Tetrahydro-α-methylmorphimethin verschieden war. Die alkoholische Hydroxylgruppe ließ sich durch die Bildung eines öligen Acetylderivats nachweisen, dessen Jodhydrat die Zusammensetzung $C_{21}H_{29}O_4N.HJ$ zeigte. Versuche, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, führten zu keinem Resultat; in der Kälte wurde stets das Ausgangsmaterial zurückerhalten, bei längerem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid ließ sich aus dem Reaktionsgemisch keine krystallisierte Verbindung mehr isolieren.

Das Tetrahydro-γ-methylmorphimethin zeichnete sich durch die Bildung eines gut krystallisierenden Chlorhydrats und Jodhydrats aus. Es addierte leicht Jodmethyl. Mit Hilfe von starker Kalilauge konnte unter Trimethylaminabspaltung ein stickstofffreies Öl erhalten werden, das in fixem Alkali unlöslich war und sich unter vermindertem Druck destillieren ließ. Seine Analysen stimmen auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_3$, es käme somit Konstitutionsformel XI in Betracht.

Digitized by Google

XI 

Knorr[1]) hat in Analogie zum α-Methylmorphimethin mit Hilfe von alkoholischem Kali das γ-Methylmorphimethin in ein isomeres δ-Methylmorphimethin umgelagert, dem man das der Formel für β-Methylmorphimethin entsprechende Strukturbild (mit veränderter Haftung von OH und H) zuzuschreiben hat.

Daß zwischen γ- und δ-Methylmorphimethin dieselben Beziehungen bestehen, wie zwischen α- und β-Methylmorphimethin, konnten wir experimentell dadurch beweisen, daß δ-Methylmorphimethin bei der Reduktion mit Palladium–Wasserstoff unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff eine Base lieferte, welche mit dem Tetrahydro-γ-methylmorphimethin identisch war. Auch die Acetylverbindung der neuen hydrierten Base zeigte vollkommene Übereinstimmung mit dem γ-Isomeren.

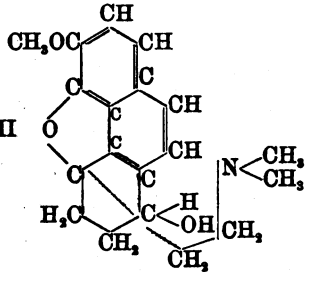
Knorr und seine Mitarbeiter haben durch Aufspaltung des von ihnen untersuchten Pseudokodeins und Allo-pseudokodeins zwei weitere stereoisomere Methylmorphimethine dargestellt, das ε-[2]) und ζ-Methyl-morphimethin.[3]) In Anlehnung an die von Knorr aufgestellten Formeln für Pseudokodein bzw. Allo-pseudokodein, schrieben sie den entsprechenden Methinbasen Konstitution XII zu. Die Isomerie beruht auch hier auf verschiedener Anordnung von OH und H, und zwar an 8.

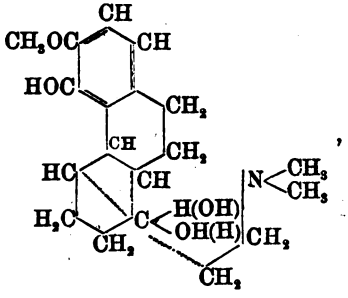
Zur Vervollständigung der vorstehenden Untersuchungen wurden diese beiden Methylmorphimethine gleichfalls der Palladium–Wasserstoffkatalyse unterworfen. Dabei wurden zwei verschiedene Hexahydro-methylmorphimethine erhalten, welche beide die Zusammensetzung $C_{19}H_{29}O_3N$ hatten. Das Zustandekommen von hexahydrierten Verbindungen findet darin seine Erklärung, daß nicht nur die Doppelbindungen 9, 10 und 13, 14 durch Wasserstoff abgesättigt werden, sondern gleichzeitig

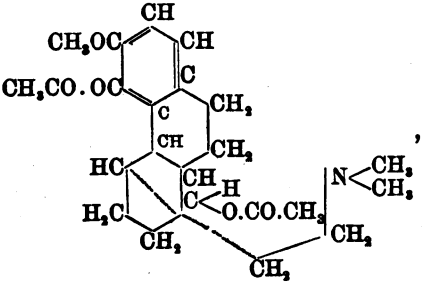
[1]) B. 35, 3010 (1902). [2]) B. 39, 4412 (1906). [3]) B. 40, 3850 (1907).

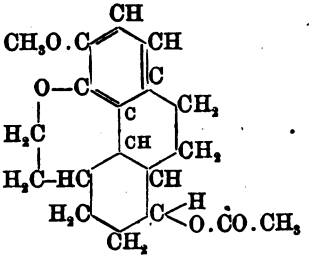
Digitized by Google

damit eine Aufrichtung der Sauerstoffbrücke unter Addition von 1 Mol. Wasserstoff und unter Bildung von Phenolbasen erfolgt. Der phenolische Charakter der neuen Basen gab sich dadurch zu erkennen, daß beide in fixen Alkalien löslich waren und die alkalischen Lösungen auf Zusatz von Chlorammonium die Basen wieder unverändert abschieden. Ein weiterer Beweis für den Phenolcharakter war die Bildung eines öligen, in fixen Alkalien unlöslichen Diacetylderivats aus der ε-Verbindung, dessen krystallisiertes Jodmethylat die Zusammensetzung $C_{23}H_{33}O_5N.CH_3J$ besaß. Beim Verkochen dieses Jodmethylats mit starker Kalilauge entstand neben Trimethylamin ein stickstofffreies öliges Abbauprodukt von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_4$, das in fixem Alkali unlöslich war. Die Analysenzahlen dieser Verbindung lassen darauf schließen, daß die Verseifung einer Acetylgruppe erfolgt ist. Da aber Acetylderivate von Phenolen immer leichter verseifbar sind als diejenigen von sekundären Alkoholen, die Verbindung jedoch alkaliunlöslich ist, so läßt sich nur annehmen, daß hier ein Thebenolringschluß erfolgt sein kann. Für die beiden ε- und ζ-Hexahydromethylmorphimethine käme die Formel XIII, für das Diacetyl-hexahydro-ε-methylmorphimethin Formel XIV und für das daraus entstandene stickstofffreie Abbauprodukt Formel XV in Betracht.

XII 

XIII 

XIV 

XV 

Digitized by Google

Der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt sagen wir auch an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung des Ausgangsmaterials unseren verbindlichsten Dank.

Versuche.

Tetrahydro-α-methylmorphimethin (IV).

Bei der Hydrierung von α-Methylmorphimethin in der 20-fachen Menge 5-proc. Essigsäure mit Palladiumkohle und H_2 wurde die Base, ebenso wie von den früheren Darstellern[1]), nur als zähes Öl gewonnen. Das Jodmethylat, aus Wasser umkrystallisiert, schmolz bei 220—221° (Fr. u. M. 223—224°).

Jodhydrat. 0,5 g der Base wurden in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und mit 0,5 g Jodnatrium versetzt, wobei das Jodhydrat des Tetrahydro-α-methylmorphimethins krystallinisch ausfiel. Es bildete büschelförmig vereinigte Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 251° unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute 0,6 g.

0,1501 g bei 110° getr. Subst.: 0,2809 g CO_2, 0,0865 g H_2O. — 0,1685 g bei 110° getr. Subst.: 0,0882 g AgJ.

$C_{19}H_{27}O_3N.HJ$ (445,25)	Ber. C 51,25	H 6,34	J 28,54
	Gef. „ 51,05	„ 6,45	„ 28,30.

Chlorhydrat. 2 g Base wurden in 10 ccm 10-proc. Essigsäure gelöst und mit 4 g feinpulverisiertem Kochsalz 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die vom ungelösten Kochsalz abfiltrierte Lösung schied beim Erkalten das Chlorhydrat in länglichen, rechtwinkligen Tafeln ab. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, schmolz die lufttrockene Substanz bei 94°; durch Trocknen bei 120° im Vakuum stieg der Schmelzpunkt auf 228°. Wasserverlust 9,25 Proc.: ber. für $2H_2O$: 9,24 Proc. Das Salz ist schon von Wieland und Koralek beschrieben.

Eine Lösung von 0,2435 g lufttrockener Substanz in 25 ccm Wasser drehte im 2,2 dm-Rohr um 0,68° nach links; $[\alpha_D]^{18°} = -31{,}90°$.

Bei der Destillation von 2 g Tetrahydro-α-methylmorphimethin unter 15 mm Druck ging die Base mit wahrnehmbarer Zersetzung zwischen 230 bis 240° über. Das Destillat roch stark aminartig, lieferte aber, in Essigsäure gelöst und mit Jodnatrium versetzt, das Jodhydrat in einer Ausbeute von 70 Proc.

Acetyl-tetrahydro-α-methylmorphimethin. 4 g der Base wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 3 Minuten lang gekocht, dann das Anhydrid durch Wasserzusatz zerstört und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Die als zähes Öl sich abscheidende Acetylverbindung wurde in Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ beim Verdunsten 4 g eines hellbraunen

[1]) Freund u. Melber, J. pr. **101**, 1 (1921); Wieland u. Koralek, A. **433**, 270 (1923).

Digitized by Google

Öls, das nicht krystallisierte. Zu einem Teil der öligen Acetylverbindung wurde in essigsaurer Lösung Jodnatrium gegeben. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung durch Ausscheidung des Jodhydrats. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Wasser wurden lange Nadeln vom Schmelzp. 223° erhalten.

0,1711 g bei 100° getr. Subst.: 0,3233 g CO_2, 0,0998 g H_2O. — 0,2476 g bei 100° getr. Subst.: 0,1196 g AgJ.

$C_{21}H_{29}O_4N.HJ$ (487,28) Ber. C 51,74 H 6,21 J 26,05
Gef. „ 51,55 „ 6,53 „ 26,11.

Das *Bromhydrat* wurde in analoger Weise dargestellt. Es wurde aus Wasser in langgestreckten Blättchen vom Schmelzp. 230° rein erhalten.

0,2070 g bei 100° getr. Subst.: 0,0894 g AgBr.
$C_{21}H_{29}O_4N.HBr$ (440,28) Ber. Br 18,15 Gef. Br 18,38.

Chloro-tetrahydro-α-methylmorphimethin (entspr. IV).

Eine Lösung von 10 g Tetrahydro-α-methylmorphimethin in 30 ccm Chloroform wurde 12 Stunden über Pottasche getrocknet, filtriert und unter starker Kühlung in eine Aufschlämmung von 10 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm trocknem Chloroform portionsweise eingetragen. Das Phosphorpentachlorid ging dabei in Lösung. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Eis durchgeschüttelt, dann sodaalkalisch gemacht und die Chloroformschicht abgelassen. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Produkt als ölige Base, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ausbeute 8,5 g.

Die Base löste sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen über Violett in Hellgelb umschlug.

0,3 g der öligen Base gaben beim Erwärmen mit Jodmethyl unter heftiger Reaktion ein krystallinisches Jodmethylat. In heißem Wasser war es sehr wenig löslich. Es wurde in 50-proc. Alkohol gelöst und der Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbad verdunstet. Beim Abkühlen schied sich das Jodmethylat in kurzen Prismen vom Zersetzungspunkt 286° ab. Ausbeute 0,4 g.

0,1867 g bei 100° getr. Subst.: 0,3431 g CO_2, 0,1086 g H_2O. — 0,1133 g bei 100° getr. Subst.: 0,0921 g AgCl + AgJ, daraus im Chlorstrom: 0,0701 g AgCl.

$C_{19}H_{26}O_2NCl.CH_3J$ (477,72) Ber. C 50,26 H 6,12 Cl 7,42 J 26,57
Gef. „ 50,14 „ 6,51 „ 7,78 „ 26,95.

Digitized by Google

Chlorhydrat. 0,4 g Base wurden in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure und Äther versetzt. Das nach dreistündigem Stehen abfiltrierte, sehr hygroskopische Chlorhydrat wurde 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann aus wenig Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0,2 g. Verfilzte Nadeln vom Zersetzungsp. 267°.

0,1397 g bei 100° getr. Subst.: 0,1060 g AgCl.

$C_{19}H_{26}O_2NCl.HCl$ (372,25) Ber. Cl 19,05 Gef. Cl 18,77.

Löst man die Base in 10-proc. Essigsäure und versetzt die Lösung mit festem Bromkalium, so scheidet sich das *Bromhydrat* nahezu quantitativ in feinen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 236° schmelzen.

Dihydro-desoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin (VI).

6 g des erwähnten Bromhydrats wurden in 350 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung im Laufe einer halben Stunde 20 g Natrium in kleinen Stücken gegeben. Nach Auflösung des Natriums wurde das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Wasser versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ beim Verdunsten Krystalle, die von einem zähen Öl verunreinigt waren. Durch Verreiben mit wenig Chlorbenzol und Abpressen auf Ton konnte die Verunreinigung beseitigt werden. Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol wurden 2 g reine Base in großen, halogenfreien Prismen erhalten, die bei 163—164° schmolzen.

0,0977 g bei 100° getr. Subst.: 0,2698 g CO_2, 0,0802 g H_2O.

$C_{19}H_{29}O_3N$ (303,34)	Ber. C 75,20	H 9,64
	Gef. „ 75,34	„ 9,19.

Die Lösung der Desoxybase in konz. Schwefelsäure ist rotbraun, sie wird beim Verdünnen mit Wasser zuerst weinrot, dann plötzlich farblos. — Die Base löst sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in alkoholischem Kali. In wäßrigem Alkali ist sie auch in amorphem Zustand nicht merklich löslich.

8 g der Base werden mit 5 ccm Chloroform und 2 g Jodmethyl eine halbe Stunde unter Druck auf 100° erhitzt, darauf das Chloroform und das Jodmethyl abgedampft und das gebildete Jodmethylat in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisierte es in lanzettförmigen Stäbchen vom Schmelzp. 248°. Ausbeute 4 g.

Digitized by Google

0,1743 g bei 100° getr. Subst.: 0,3471 g CO_2, 0,1095 g H_2O. — 0,1313 g bei 100° getr. Subst.: 0,0702 g AgJ.

$C_{19}H_{29}O_2N.CH_3J$ (445,29)	Ber. C 53,12	H 7,25	J 28,51
	Gef. „ 54,33	„ 7,03	„ 28,90.

Methyl-dihydrodesoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin-jodmethylat (VII).

Zum Nachweis der neu entstandenen Hydroxylgruppe wurde 1 g der chlorfreien Base in 50 ccm 2n-Natronlauge suspendiert und mit 2 ccm Dimethylsulfat so lange geschüttelt, bis klare Lösung eingetreten war. Nach Zugabe von 2 g Jodnatrium schied sich ein Öl ab, das beim Reiben fest wurde. Rohausbeute 1,5 g. Es ließ sich aus Aceton und Äther umkrystallisieren. Sechseckige, langgestreckte Blättchen vom Schmelzp. 210—212°.

0,1807 g bei 100° getr. Subst.: 0,3649 g CO_2, 0,1172 g H_2O. — 0,1420 g bei 100° getr. Subst.: 0,0716 g AgJ.

$C_{20}H_{31}O_2N.CH_3J$ (459,31)	Ber. C 54,89	H 7,46	J 27,63
	Gef. „ 55,09	„ 7,26	„ 27,26.

Stickstoffreies Abbauprodukt.

3 g Dihydrodesoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin-jodmethylat wurden in 10 ccm heißem Wasser gelöst und mit 20 ccm 50-proc. Kalilauge gekocht. Das hierbei entweichende Amin wurde in 10-proc. Salzsäure aufgefangen. Nach beendeter Aminentwicklung wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und das ausgeschiedene braune Öl in Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit Salzsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Er hinterließ eine gelbe Krystallmasse, die aus heißem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 77—78° krystallisierte. Ausbeute 1,4 g.

0,1513 g lufttr. Subst.: 0,4335 g CO_2, 0,1091 g H_2O. — 0,1348 g lufttr. Subst.: 0,3869 g CO_2, 0,0970 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,22)	Ber. C 78,22		H 7,88
	Gef. „ 78,17, 78,30		„ 8,07, 8,05.

Das in der vorgelegten Salzsäure aufgefangene Amin gab mit Goldchloridlösung ein orangefarbiges Goldsalz, das aus Alkohol in zackigen Blättchen vom Schmelzp. 249—250° krystallisierte und als Trimethylaminaurat identifiziert werden konnte.

0,0280 g bei 100° getr. Subst.: 0,0138 g Au.

$C_3H_9N.HCl.AuCl_3$ (399,15)	Ber. Au 49,41	Gef. Au 49,29.

Digitized by Google

Krystallisiertes Desoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin (VIII).

10 g α-Methylmorphimethin wurden nach den Angaben von Pschorr und Dickhäuser[1]) in das Chlorhydrat des Chloro-α-methylmorphimethins verwandelt, daraus mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen: Der Äther wurde mehrmals mit 5-proc. Essigsäure durchgeschüttelt und die so erhaltene Lösung von ungefähr 6 g Chloro-α-methylmorphimethin nach Zusatz von 10 ccm Palladiumkolloidlösung (1 ccm = 0,0015 g Pd) mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme kam nach 2 Stunden mit 1450 ccm zum Stillstand, was einer Addition von 3 Mol Wasserstoff entspricht. Das Palladium wurde ausgeflockt und abfiltriert, die saure Lösung mit Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, ein gelbbraunes halogenfreies Öl, wurde in Alkohol aufgenommen und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Die nach fünfstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert; durch vorsichtigen weiteren Zusatz von Wasser konnte noch eine kleine Menge der krystallisierten Base isoliert werden. (Die Mutterlauge lieferte das später beschriebene *ölige* Isomere.) Rohausbeute an krystallisierter Base 1,6 g. Aus Alkohol und Wasser wurde die Substanz in Prismen vom Schmelzp. 156° erhalten.

0,0778 g bei 100° getr. Subst.: 0,2151 g CO_2, 0,0667 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_3N$ (301,33)	Ber. C 75,70	H 9,03
	Gef. „ 74,43	„ 8,91.

Jodmethylat. 1 g der krystallisierten Desoxybase wurde mit 1 g Jodmethyl 15 Minuten lang unter Druck auf 100° erwärmt und das entstandene Jodmethylat aus Wasser umkrystallisiert. Stäbchen vom Schmelzp. 235°. Ausbeute 1,3 g.

0,1726 g bei 100° getr. Subst.: 0,0909 g AgJ.

$C_{19}H_{27}O_3N.CH_3J$ (443,28)	Ber. J 28,63	Gef. J 28,46.

Stickstofffreies Abbauprodukt (IX).

1 g des Jodmethylats wurde mit einigen Tropfen Wasser angerührt und mit 5 ccm 50-proc. Kalilauge gekocht, bis kein Amingeruch mehr auftrat. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen; die Ätherlösung wurde mit Salzsäure gewaschen und getrocknet. Beim Abdestillieren hinterließ der

[1]) B. 45, 1572 (1912).

Digitized by Google

Äther ein zähes Öl, das nicht krystallisierte. Es wurde zwecks Reinigung der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Siedepunkt lag bei 15 mm Druck zwischen 190 und 230°. Ausbeute 0,3 g.

0,1187 g Subst.: 0,3422 g CO_2, 0,0861 g H_2O. — 0,1480 g Subst.: 0,4277 g CO_2, 0,1110 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_2$ (256,25)	Ber. C 79,64	H 7,87
	Gef. „ 78,65, 78,84	„ 8,12, 8,39.

Öliges Desoxy-tetrahydro-α-methylmorphimethin (VIII).

Aus der bei der Isolierung des krystallisierten Isomeren erhaltenen, wäßrig-alkoholischen Mutterlauge schied sich beim Verjagen des Alkohols ein helles Öl ab, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Es wurde deshalb in verdünnter Essigsäure gelöst, und mit überschüssiger Bromkalilösung versetzt, wodurch sich das *Bromhydrat* der öligen Base als Krystallmasse abschied. Aus Wasser, lange Nadeln vom Zersetzungspunkt 215—220°.

0,1607 g bei 100° getr. Subst.: 0,0803 g AgBr.

$C_{19}H_{27}O_2N.HBr$ (382,26)	Ber. Br 20,91	Gef. 21,26.

Die wäßrige Suspension des reinen Bromhydrats wurde mit Natronlauge und Äther durchgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, das bei 12 mm Druck zwischen 180—205° ohne jede Zersetzung überdestillierte.

0,1458 g Subst.: 0,4038 g CO_2, 0,1167 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N$ (301,33)	Ber. C 75,70	H 9,03
	Gef. „ 75,56	„ 8,96.

Jodhydrat. Versetzt man die essigsaure Lösung der öligen Base mit Jodnatrium, so scheidet sich das Jodhydrat sofort krystallinisch ab. Aus heißem Wasser bildet es lange Stäbchen, die bei 208—210° schmelzen.

0,1398 g bei 100° getr. Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,0846 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N.HJ$ (429,26)	Ber. C 53,14	H 6,57
	Gef. „ 53,39	„ 6,77.

Jodmethylat. Bei halbstündigem Erhitzen der destillierten Base mit Jodmethyl unter Druck entstand ein Jodmethylat, das aus Wasser in großen Prismen vom Zersetzungsp. 272—273° krystallisierte.

0,2719 g bei 100° getr. Subst.: 0,1446 g AgJ.

$C_{19}H_{27}O_2N.CH_3J$ (443,28)	Ber. J 28,63	Gef. J 28,75

Digitized by Google

2 g Jodmethylat wurden in 10 ccm heißem Wasser gelöst und der wäßrigen Lösung 20 g Ätzkali portionsweise zugegeben. Nach längerem Kochen schied sich das Jodmethylat wieder ab, und zersetzte sich erst langsam, als durch Wegkochen des Wassers eine Schmelze entstanden war. Ein stickstoffreies Spaltungsprodukt konnte nicht isoliert werden. — 1 g Jodmethylat wurde in 5 ccm heißem Wasser gelöst und mit frischem Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers schied das Filtrat auf Zusatz von 10 g Ätzkali beim Kochen ein Öl ab, das beim Abkühlen erstarrte. Es war in Wasser leicht löslich und erwies sich als das dem Jodmethylat entsprechende *Methylhydroxyd*. An der Luft verwandelte es sich bald in ein Carbonat. Beim Versetzen mit Jodnatrium trat Rückbildung des Jodmethylats ein.

Alle Versuche, das Methylhydroxyd abzubauen, verliefen erfolglos.

α-Methylmorphimethin-N-oxyd.

5 g α-Methylmorphimethin wurden mit 5 ccm 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd bis zur Lösung erwärmt, mit 5 ccm Wasser verdünnt und zwecks Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds mit einigen Tropfen Palladiumkolloidlösung versetzt. Hierauf wurde die Lösung auf ungefähr 4 ccm eingedampft; beim Erkalten krystallisierte das N-Oxyd in abgeschrägten Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser sich bei 188° zersetzten.

0,1290 g lufttr. Subst.: 0,3090 CO_2, 0,0855 g H_2O.

$C_{19}H_{23}O_4N.H_2O$ (347,31)	Ber. C 65,68	H 7,26
	Gef. „ 65,35	„ 7,44.

Versuche, durch Erhitzen im Vakuum das Krystallwasser zu verjagen, lieferten stets stark zersetzte Produkte.

Es gelang nicht, aus dem α-Methylmorphimethin-N-oxyd durch Einwirkung von Sulfoessigsäure die entsprechende N-Oxyd-sulfonsäure zu erhalten.

Tetrahydro-α-methylmorphimethin-N-oxyd.

10 g Tetrahydro-α-methylmorphimethin wurden mit 6 ccm 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine klare, sirupähnliche Flüssigkeit entstanden war. Diese

Digitized by Google

wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit Äther versetzt. Beim Anreiben schied sich das N-Oxyd in feinen Stäbchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Äther bei 94° schmolzen. Ausbeute 7 g.

0,1166 g lufttr. Subst.: 0,2700 g CO_2, 0,0897 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_4N.1^1/_2H_2O$ (360,35)	Ber. C 63,30	H 8,35
	Gef. „ 63,17	„ 8,61.

Eine Krystallwasserbestimmung gelang nicht, da die Substanz sich beim Erhitzen auf 100° sowohl im Vakuum als auch unter gewöhnlichem Druck zersetzte, bei niederer Temperatur aber das Krystallwasser behielt.

„Gewöhnliche" Tetrahydro-α-methylmorphimethin-N-oxyd-sulfonsäure (X).

5 g Tetrahydro-α-methylmorphimethin-N-oxyd wurden unter Eiskühlung in eine Mischung von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 4 ccm konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nach erfolgter Auflösung wurde das Reaktionsgemisch auf 70° erwärmt, in 150 ccm Alkohol eingegossen und bis zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Lösung erstarrte plötzlich durch Ausscheidung eines gelatinösen Niederschlags, der abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und durch wiederholtes Abpressen auf Ton von der eingeschlossenen Mutterlauge befreit wurde. Da er in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war, wurde er zwecks Reinigung in 300 ccm Wasser suspendiert, durch Zutropfen von verdünntem Ammoniak gelöst und 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Aus der mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuerten Lösung schied sich im Laufe mehrerer Tage das Reaktionsprodukt in kleinen Blättchen ab, die sich von 295° ab zersetzten. Ausbeute 3 g.

0,2150 g bei 100° getr. Subst.: 0,4320 g CO_2, 0,1290 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_7NS$ (413,39)	Ber. C 55,18	H 6,59
	Gef. „ 54,82	„ 6,71.

α-[Tetrahydro-α-methylmorphimethin]-N-oxyd-sulfonsäure (X).

Die Mutterlauge der „gewöhnlichen" N-Oxyd-sulfonsäure wurde im Vakuum auf 10 ccm eingedampft. Beim Erkalten schied sich 1 g der isomeren Sulfonsäure in sechseckigen

Digitized by Google

Blättchen ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, sich bei 270° zersetzten.

0,1613 g bei 100° getr. Subst.: 0,3251 g CO_2, 0,0973 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_7NS$ (413,39)	Ber. C 55,18	H 6,59
	Gef. „ 54,99	„ 6,75.

Um einen Einblick in die Isomerieverhältnisse zwischen α- und β-Methylmorphimethin zu gewinnen, wurden 2,5 g β-Methylmorphimethin (das nach den Angaben von Knorr und Smiles[1]) dargestellt und über das Benzoat gereinigt war), in 50 ccm 5 proc. Essigsäure gelöst und mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Lösung absorbierte 370 ccm Wasserstoff, was einer Aufnahme von ungefähr 2 Mol. entspricht. Durch Zusatz von Sodalösung und Ausschütteln mit Äther wurde die hydrierte Base als gelbliches Öl erhalten. Eine essigsaure Lösung lieferte beim Versetzen mit Jodnatrium ein in Nadeln krystallisierendes Jodhydrat vom Schmelzp. 250°. Mit Jodmethyl vereinigte sich die Base schon in der Kälte. Das Jodmethylat krystallisierte aus Wasser in Prismen vom Schmelzp. 220°. Das Jodmethylat und das Jodhydrat stimmten also im Schmelzpunkt und auch in der Krystallform mit den gleichen Derivaten des Tetrahydro-α-methylmorphimethins überein. Die Mischproben mit denselben zeigten keinerlei Depression.

Zum weiteren Nachweis der Identität des Tetrahydro-β-methylmorphimethins mit dem Tetrahydro-α-methylmorphimethin wurden das α-Methylmorphimethin und das β-Methylmorphimethin nach den Angaben von Hesse bzw. Knorr[2]) acetyliert und die erhaltenen Acetylverbindungen in essigsaurer Lösung mit Palladium und Wasserstoff geschüttelt. Der Wasserstoffverbrauch betrug für 1,9 g Acetyl-α-methylmorphimethin 250 ccm, für 2,5 g Acetyl-β-methylmorphimethin 305 ccm; in beiden Fällen wurden die hydrierten Basen als zähe Öle isoliert. Beide Basen lieferten sehr gut krystallisierte Bromhydrate, die sowohl unter sich, als auch mit dem Bromhydrat des Acetyltetrahydro-α-methylmorphimethins in der Krystallform und im Schmelzpunkt vollkommen übereinstimmten.

Um festzustellen, ob die Isomerie zwischen α-Methylmorphimethin und γ-Methylmorphimethin der Isomerie zwischen

[1]) B. 35, 3009 (1902). [2]) A. 222, 222 (1884); B. 27, 1145 (1894).

Digitized by Google

Kodein und Isokodein entspricht, wurde das nach den Angaben von Schryver und Lees[1]) dargestellte γ-Methylmorphimethin mit Phosphorpentachlorid in das Chloro-γ-methylmorphimethin verwandelt. Das bei der Darstellung von γ-Methylmorphimethin verwandte Isokodein wurde gleichzeitig mit dem zur Darstellung von ε-Methylmorphimethin und ζ-Methylmorphimethin erforderlichen Pseudokodein bzw. Allopseudokodein durch Hydrolyse von α-Chlorokodid nach dem von Speyer und Krauss[2]) abgeänderten Knorrschen Verfahren[3]) gewonnen.

1 g γ-Methylmorphimethin wurde in 5 ccm trockenem Chloroform gelöst und die Lösung portionsweise unter Eiskühlung in eine Suspension von 1 g Phosphorpentachlorid in 5 ccm Chloroform eingetragen. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wurde 20 Minuten bei 20° sich selbst überlassen und dann in 100 ccm wasserfreien Äther eingegossen. Nach zweistündigem Stehen in Eis wurde der Äther abgegossen, das zurückbleibende schmierige Chlorhydrat mit Natronlauge verrieben und die freie Base mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit 5 ccm 2n-Salzsäure versetzt; die nach einstündigem Stehen in Eiskühlung abgeschiedenen Krystalle von Chlorhydrat wurden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali 12 Stunden lang getrocknet. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz schmolz bei 177°; es wies somit den gleichen Schmelzpunkt auf, wie das Chloro-α-methylmorphimethin-chlorhydrat. Eine Mischprobe beider Verbindungen ergab keine Depression; auch in der Krystallform beider Verbindungen zeigten sich keine Unterschiede.

0,0935 g im Vakuum getr. Subst.: 0,2120 g CO_2, 0,0548 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2NCl$ (368,21)	Ber. C 61,95	H 6,30
	Gef. „ 61,86	„ 6,56

Tetrahydro-γ-methylmorphimethin (entspr. IV).

6 g γ-Methylmorphimethin wurden in 100 ccm 5 % Essigsäure gelöst und mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmospäre geschüttelt. Die Lösung absorbierte 890 ccm Wasserstoff, was einer Addition von 2 Mol entspricht. Nach Entfer-

[1]) Chem. Soc. 79, 563 (1901).
[2]) A. 432, 233 (1923).
[3]) B. 41 972 (1908).

Digitized by Google

nung des Palladiums wurde die hydrierte Base durch Ausschütteln mit Natronlauge und Äther isoliert. Der ölige Ätherrückstand wurde nach einiger Zeit fest. Rohausbeute 6 g. Aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, bildete die Base kleine, wohlausgebildete Oktaeder, die bei 115° schmolzen. Sie löste sich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung; beim Verdünnen fielen feine Nadeln aus, die sich als das Sulfat der Base erwiesen.

0,1212 g bei 100° getr. Base: 0,3196 g CO_2, 0,0960 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_3N$ (317,33)	Ber. C 71,88	H 8,58
	Gef. „ 72,00	„ 8,87.

Eine Lösung von 0,1155 g Substanz in 10 ccm verdünnter Essigsäure drehte im 1 dm-Rohr um 0,33°, im 2,2 dm-Rohr um 0,75° nach links.

$$[\alpha_D]^{18} = -29{,}2°.$$

Chlorhydrat. Aus der beim Hydrieren erhaltenen essigsauren Lösung fiel auf Zusatz von Kochsalz das Chlorhydrat aus. Es wurde aus Wasser in Stäbchen vom Zersetzungsp. 273° rein erhalten, die 3 Mol Krystallwasser enthielten.

0,4184 g luftr. Subst.: 0,0552 g Gewichtsverlust bei 120°. — 0,1846 g bei 120° getr. Subst.: 0,0777 g AgCl.

$C_{19}H_{27}O_3N.HCl.3H_2O$ (407,84)	Ber. H_2O 13,25	Gef. H_2O 13,19.
$C_{19}H_{27}O_3N.HCl$ (353,79)	„ Cl 10,02	„ Cl 10,41.

Jodhydrat. Die essigsaure Lösung der Base lieferte beim Versetzen mit Jodnatrium ein in Stäbchen krystallisierendes Jodhydrat, das nach einmaliger Krystallisation aus Wasser den Zersetzungspunkt 265° aufwies.

0,1364 g bei 100° getr. Subst.: 0,0723 g AgJ.

$C_{19}H_{27}O_3N.HJ$ (445,25)	Ber. J 28,54	Gef. J 28,65.

Jodmethylat. 5 g Tetrahydro-γ-methylmorphimethin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 3 g Jodmethyl 10 Minuten lang unter Druck auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms löste sich das Jodmethylat in heißem Wasser auf und krystallisierte daraus in kleinen Prismen, die sich bei 300° langsam braun färbten. Ausbeute 7 g.

0,1890 g bei 100° getr. Subst.: 0,0952 g AgJ.

$C_{19}H_{27}O_3N.CO_3J$ (459,27)	Ber. J 27,63	Gef. J 27,23.

Stickstoffreies Abbauprodukt (XI).

5 g Jodmethylat wurden mit 10 g pulverisiertem Ätzkali und 5 ccm Wasser verrührt und 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das sich abscheidende Öl wurde mit Äther auf-

Digitized by Google

genommen; der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein farbloses Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Es destillierte unter 15 mm Druck zwischen 180 und 240° über. Das so erhaltene Produkt war stickstoffhaltig. Zur Entfernung basischer Bestandteile wurde eine alkoholische Lösung des Destillats mit alkoholischer Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des Alkohols längere Zeit gekocht. Das hierbei abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen; nach dem Abdestillieren des Äthers siedete es unter 13 mm Druck zwischen 190 und 200°. Ausbeute 0,1 g.

0,0960 g Subst.: 0,2604 g CO_2, 0,0648 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272,25)	Ber. C 74,96	H 7,41
	Gef. „ 74,00	„ 7,55.

Die geringen Substanzmengen ließen eine Wiederholung der Analyse nicht zu.

Acetyl-tetrahydro-γ-methylmorphimethin. 1 g Tetrahydro-γ-methylmorphimethin wurde mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 3 Minuten lang gekocht, das Anhydrid mit Wasser zerstört, die Lösung ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die ölige Acetylverbindung wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Jodnatrium versetzt. Das in feinen Nadeln sich abscheidende *Jodhydrat* wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 220°.

0,1710 g bei 100° getr. Subst.: 0,3230 g CO_2, 0,0993 g H_2O. — 0,2221 g bei 100° getr. Subst.: 0,1081 g AgJ.

$C_{21}H_{29}O_4N.HJ$ (487,28)	Ber. C 51,74	H 6,21	J 26,05
	Gef. „ 51,41	„ 6,30	„ 26,31.

1,7 g δ-Methylmorphimethin (XII) [nach den Angaben von Knorr und Hawthorne[1]) durch Umlagerung von γ-Methylmorphimethin mit alkoholischem Kali erhalten] wurden in 50 ccm 2-proc. Essigsäure gelöst und mit 5 ccm Palladiumkolloidlösung (1 ccm = 0,0015 g Pd) in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach einer Stunde war die Reaktion beendet; es waren 230 ccm (= 2 Mol H_2) aufgenommen. Das Palladium wurde ausgeflockt und abfiltriert. Ein Teil der essigsauren Lösung gab auf Zusatz von Jodnatrium ein Jodhydrat, das aus Wasser in langen Stäbchen vom Zersetzungsp. 264—266° krystallisierte. Der Rest der Lösung wurde alkalisch gemacht

[1]) B. 35, 3010 (1902).

Digitized by Google

und mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Äther wurde ein farbloses Öl erhalten, das beim Reiben krystallinisch erstarrte. Die aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in Oktaedern erhaltene Base schmolz bei 115°. Sowohl im Schmelzpunkt als auch in der Krystallform zeigte die Verbindung vollkommene Übereinstimmung mit dem Tetrahydro-γ-methylmorphimethin. Die Mischprobe ergab keine Depression.

Die erhaltene Base wurde mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erwärmt, mit Wasser aufgekocht, und mit Jodnatrium versetzt. Das hierdurch ausgeschiedene Jodhydrat krystallisierte aus Wasser in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 220°. Eine Mischprobe mit Acetyltetrahydro-γ-methylmorphimethin-jodhydrat schmolz ebenfalls bei 220°.

Hexahydro-ε-methylmorphimethin (XIII).

Im Anschluß an die bisher beschriebenen Versuche wurde das von Knorr und Hörlein[1]) dargestellte ε-Methylmorphimethin der Palladium-Wasserstoffkatalyse unterworfen. 7,7 g reines ε-Methylmorphimethin-chlorhydrat wurden in 100 ccm Wasser gelöst, und mit 10 ccm Palladiumkolloidlösung (1 ccm = 0,0015 g Pd) und Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 Stunden war die Wasserstoffaufnahme mit 1580 ccm zum Stillstand gelangt, entsprechend einer Addition von 3 Mol H_2. Das Palladium wurde ausgeflockt und abfiltriert, das Filtrat mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die erhaltene ätherische Lösung (100 ccm) wurde in Eis gestellt und schied im Laufe von 5 Stunden das Hexa-hydro-ε-methyl-morphimethin in langen Nadeln ab, die bei 155° schmolzen. Ausbeute 5 g.

0,0873 g bei 100° getr. Subst.: 0,2283 g CO_2, 0,0700 g H_2O.

$C_{19}H_{29}O_3N$ (319,35)	Ber. C 71,43	H 9,15
	Gef. „ 71,35	„ 8,97.

Ein optisches Drehungsvermögen konnte beim Hexahydro-ε-methylmorphimethin nicht beobachtet werden.

Die Lösung der Base in konz. Schwefelsäure ist orangerot; bei vorsichtigem Verdünnen wird sie zuerst carminrot, dann violett. In überschüssiger Natronlauge ist die Base leicht löslich; auf Zusatz von Chlorammonium fällt sie unverändert wieder aus.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer

[1]) B. **39**, 4412 (1906).

Digitized by Google

Salzsäure angesäuert und mit Äther versetzt, so scheidet sich das *Chlorhydrat* krystallinisch ab. Durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Äther wird es in kleinen, rechtwinkligen Tafeln erhalten, die bei 213° schmelzen.

0,1300 g bei 100° getr. Subst.: 0,0508 g AgCl.

$C_{19}H_{20}O_3NHCl$ (355,81) Ber. Cl 9,97 Gef. Cl 9,67.

Diacetylderivat (XIV). 4 g Hexahydro-*s*-methylmorphimethin wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat einige Minuten zum Sieden erhitzt, das Anhydrid mit Wasser zerstört und die mit Sodalösung gefällte Base mit Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand war ein helles, dickes Öl, das weder selbst krystallisierte, noch ein krystallisiertes Salz lieferte. Ausbeute 3,5 g. Das *Jodmethylat* dagegen bildete sich leicht beim Erwärmen der öligen Acetylbase mit Jodmethyl. Die erhaltene, ölige Verbindung krystallisierte sowohl aus Wasser als auch aus 96-proc. Alkohol in rechtwinkligen Blättchen vom unscharfen Schmelzpunkt 170—185°. Bei 255° tritt Zersetzung ein. Das Jodmethylat enthält 2 Mol Krystallwasser, die erst bei längerem Erhitzen auf 180° abgespalten werden.

0,2574 g lufttr. Subst.: 0,0146 g Gewichtsverlust bei 180°. — 0,1982 g lufttr. Subst.: 0,0797 g AgJ. — 0,1638 g lufttr. Subst.: 0,2985 g CO_2, 0,1016 g H_2O.

$C_{20}H_{23}O_3N.CH_3J.2H_2O$ (581,37) Ber. C 49,56 H 6,94 J 21,83 H_2O 6,20
Gef. „ 49,72 „ 6,94 „ 21,74 „ 6,15.

Stickstoffreies Abbauprodukt (XV).

3,5 g des Jodmethylats der Diacetylbase wurden in 10 ccm siedendem Wasser gelöst, mit 10 ccm heißer 30-proc. Kalilauge versetzt und ungefähr 5 Minuten lang gekocht. Die Lösung färbte sich zuerst tiefblau, trübte sich dann und schied unter reichlicher Trimethylaminabspaltung ein grüngefärbtes Öl ab. Nach Aufhören der Aminentwicklung wurde das entstandene Öl in Äther aufgenommen; der Äther wurde mit Salzsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Er hinterließ ein hellgelbes Öl, das unter 15 mm Druck von 245° bis 253° überdestillierte und zu einer glasartigen, spröden Masse erstarrte. Das Produkt war in Alkali unlöslich.

0,1656 g Subst.: 0,4384 g CO_2, 0,1079 g H_2O. — 0,1119 g Subst.: 0,2954 g CO_2, 0,0765 g H_2O.

$C_{19}H_{24}O_4$ (316,29) Ber. C 72,15 H 7,59
Gef. „ 72,22, 72,02 „ 7,29, 7,65.

Digitized by Google

Hexahydro-ζ-methylmorphimethin.

Das von Knorr[1]) durch Kochen von Allopseudokodeinjodmethylat mit Alkali erhaltene, ölige ζ-Methylmorphimethin wurde in gleicher Weise wie die andern Methylmorphimethine der Hydrierung unterworfen. Vorher wurde die essigsaure Lösung des ζ-Methylmorphimethins mit Äther durchgeschüttelt, um es von nichtbasischen Verunreinigungen zu befreien. Nach Entfernung des Äthers wurde die essigsaure Lösung sodaalkalisch gemacht und die Base mit Äther extrahiert. 3,5 g des nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Öls nahmen in 50 ccm 2-proc. Essigsäure gelöst und mit 5 ccm Palladiumkolloidlösung (1 ccm — 0,0015 g Pd) in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, nach 2 Stunden etwas mehr als 2 Mol H_2 auf. Nach dem Ausflocken und Abfiltrieren des Palladiums wurde die Lösung mit Soda stark alkalisch gemacht und die ölige Fällung mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ stark verunreinigte, rotbraune Krystalle, die durch Verreiben mit wenig Essigester und Abpressen auf Ton gereinigt wurden. Rohausbeute 3 g. Aus Essigester krystallisierte die Base in Stäbchen vom Schmelzp. 174—175°.

0,1119 g bei 100° getr. Subst.: 0,2942 g CO_2, 0,0872 g H_2O. — 0,1438 g bei 100° getr. Subst.: 0,3772 g CO_2, 0,1140 g H_2O.

$C_{19}H_{29}O_3N$ (319,35)	Ber. C 71,43	H 9,15	
	Gef. „ 71,68, 71,56	„ 8,72, 8,86.	

Das Hexahydro-ζ-methylmorphimethin zeigte kein optisches Drehungsvermögen. Die Verbindung ist in Natronlauge löslich und wird auf Zusatz von Ammoncarbonat wieder unverändert ausgefällt.

Jodhydrat. Wie schon mehrfach beschrieben dargestellt. Aus heißem Wasser Prismen, die sich von 245° ab langsam zersetzen.

0,1900 g bei 100° getr. Subst.: 0,3561 g CO_2, 0,1057 g H_2O. — 0,1509 g bei 100° getr. Subst.: 0,0796 g AgJ.

$C_{19}H_{29}O_3N.HJ$ (447,27)	Ber. C 51,00	H 6,76	J 28,38
	Gef. „ 51,13	„ 6,22	„ 28,51.

Versuche, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine krystallisierte Acetylverbindung bzw. Salze davon herzustellen, waren erfolglos. Ebensowenig gelang die Darstellung eines krystallisierten Jodmethylats, infolgedessen mußte auch auf den Abbau nach Hofmann verzichtet werden.

[1] B. 40, 3850 (1907).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von Isomeren;

von *Otto Dimroth.*

(Eingelaufen am 19. April 1924.)

Zwei frühere Abhandlungen[1]) erbringen den experimentellen Nachweis, daß bei Umlagerung von Isomeren, also bei monomolekularen Reaktionen: $A \rightleftharpoons B$, der Einfluß, welchen Lösungsmittel auf die Lage des Gleichgewichtes ausüben, auf die *Löslichkeit* der Isomeren zurückzuführen ist. Es gilt die Gleichung:

$$K = \frac{\text{Konzentration von } A}{\text{Konzentration von } B} = \frac{\text{Löslichkeit von } A}{\text{Löslichkeit von } B}\, G.$$

K ist die gewöhnliche Gleichgewichtskonstante, G aber eine neue Konstante, die für beliebige Lösungsmittel denselben Wert hat und nur von der Natur der Isomeren und von der Temperatur abhängt; ich werde sie im folgenden *Stabilitätskonstante* nennen.

Der Kürze halber sollen folgende Zeichen gebraucht werden:

$[A]$, $[B]$ usw.: Konzentrationen der gelösten Stoffe im Gleichgewicht.

$\{A\}$, $\{B\}$ usw.: Konzentrationen der gesättigten Lösungen, Löslichkeiten der Stoffe A, B usw.

$[A]'$, $[B]'$ usw.: Konzentrationen der im Dampfraum befindlichen Stoffe im Gleichgewicht.

$\{A\}'$, $\{B\}'$ usw.: Konzentrationen von A, B im gesättigten Dampf.

Alle Konzentrationen werden gemessen in Molen im Liter. Die Gleichung lautet dann:

$$K = \frac{[A]}{[B]} = \frac{\{A\}}{\{B\}}\, G.$$

Die Versuche gingen nach zwei Richtungen; einerseits wurde gezeigt, daß bei Variation des Lösungsmittels die da-

[1]) A. 377, 127 (1910) und A. 399, 91 (1913).

Digitized by Google

durch bewirkte Verschiebung des Gleichgewichtes quantitativ im Sinne des Gesetzes erfolgt, also nur von der Löslichkeit abhängt, anderseits wurde die aus der Gleichung sich ergebende Folgerung, daß die Stabilität der Isomeren A und B in festem Zustand unabhängig vom Lösungsmittel ist, an der Erfahrung geprüft. Wenn $G > 1$ ist, ist unter allen Umständen A das stabile Isomere.

Smits[1]) hat sich sehr eingehend mit diesen Arbeiten befaßt, er will zeigen, daß die von mir benützte van't Hoff'sche Formel durch eine andere:

$$\frac{x}{y} = \frac{X}{Y} G$$

zu ersetzen sei.

In der Formel von Smits bedeuten X und Y die Konzentrationen der Stoffe A und B in einer Lösung, welche *gleichzeitig mit beiden Stoffen gesättigt* ist, während $\{A\}$ und $\{B\}$ die Konzentrationen in der *nur mit A und in der nur mit B gesättigten* Lösung bedeuten. Mit x und y bezeichnet Smits die Konzentrationen von A und B in *einer gesättigten Gleichgewichtslösung*, d. h. in einer Lösung, in welcher die beiden Isomeren A und B im chemischen Gleichgewicht und gleichzeitig im Lösungsgleichgewicht mit Bodenkörper stehen, während $[A]$ und $[B]$ die Konzentrationen *einer beliebig verdünnten Lösung* sind, *in welcher sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat.*

Smits schreibt, seine Formel, nicht aber die von mir benutzte, besitze allgemeine Gültigkeit, da die letztere nur für den idealen Fall gelte, daß die Gesetze der verdünnten Lösungen selbst auf die gesättigten Lösungen anzuwenden sind, so daß auch eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von A und B ausgeschlossen ist. Daß bei der von mir gebrauchten Formel die Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen und des Satzes von Henry vorausgesetzt wird, ergibt sich aus ihrer Ableitung, und ich habe dies im theoretischen und experimentellen Teil meiner Arbeit wiederholt betont; ich zitiere nur eine Stelle[2]): „Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß dieser Satz von der Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen abhängig ist.

[1]) Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1915, 800 u. 346; Ph. Ch. 92, 35 (1918). Die Theorie der Allotropie, Leipzig 1921, 80—100, 138, 368—378.
[2]) A. 377, 134 (1910).

Digitized by Google

Bei leichter löslichen Stoffen kann man also nur Annäherungswerte erwarten —." Das Ziel meiner Arbeit war gewesen, zu zeigen, daß man nicht, wie es damals vonseiten der Organiker allgemein geschah, die Wirkung, welche Lösungsmittel auf das Gleichgewicht ausüben, auf irgendeine physikalische Konstante des Lösungsmittels, etwa die Dielektrizitätskonstante oder eine rätselhafte „Medialenergie" zurückführen könne, sondern daß man, dem Gedanken van't Hoff's[1]) folgend, die Löslichkeit der an der Reaktion beteiligten Stoffe dafür verantwortlich machen müsse. Das Problem war ganz allgemein gestellt, es galt, das Gleichgewicht — nicht nur das bei einer ganz bestimmten Konzentration — in Zusammenhang zu bringen mit den Löslichkeiten der *einzelnen* daran beteiligten Stoffe. Dazu mußte man, *was ganz bewußt geschah*, eine Voraussetzung machen, die nur annähernd gültig ist und konnte auch nur Resultate erwarten, die nicht streng gültig sind, aber *das Wesentliche* aufzeigen. Das Experiment hat dann, eine allgemeine Erfahrung bestätigend, gezeigt, daß weit in das Gebiet konzentrierterer Lösungen hinein, die Gesetze der verdünnten Lösungen noch *mit recht guter Annäherung* Geltung haben.

Was Smits behandelt, ist nur ein *Spezialfall, das Gleichgewicht der gesättigten Lösungen.* Auch dieser besondere Fall läßt sich natürlich aus dem Gedankengang van't Hoff's ableiten, und da die Behauptung von Smits, seine Formel sei allgemein gültig und setze den Satz von Henry nicht voraus, der Korrektur bedarf, so kann ich auf diese Ableitung nicht verzichten. Ich benütze dazu die oben angegebenen Zeichen mit dem Index *s*.

Ein *Gemisch* der Stoffe *A* und *B* stehe, ohne daß diese sich zunächst chemisch umwandeln, mit dem Dampf im Gleichgewicht; ihre Konzentrationen im Dampf $\{A\}_s'$ und $\{B\}_s'$ sind iden-

---

[1]) van't Hoff hatte den Gedanken ausgesprochen und das Gesetz abgeleitet, aber nicht experimentell verifiziert, und so war seine Ableitung nicht beachtet worden; ich habe die Autorschaft van't Hoff's deutlich und klar an die Spitze meiner Ableitungen gestellt; aber ich darf mir doch wohl das Verdienst zuschreiben, diese physikalisch-chemischen Überlegungen aus der Sphäre der physikalischen Chemie heraus in die organische Chemie eingeführt zu haben. Diese Bemerkung gilt einer unfreundlichen Anmerkung eines Schülers von Smits, des Herrn Vixseboxse, Rec. 40, 1 (1921).

Digitized by Google

tisch mit den Sättigungskonzentrationen $\{A\}'$ und $\{B\}'$ der *Einzelstoffe* A und B, da nur komprimierte Gase Lösungsvermögen aufeinander ausüben. Der gesättigte Dampf setze sich mit dem Lösungsmittel in das Gleichgewicht, so daß eine Lösung entsteht, die gleichzeitig mit A und mit B gesättigt ist. Die dabei erhaltenen Konzentrationen der beiden Stoffe $\{A\}_s$ und $\{B\}_s$ sind mit den Löslichkeiten der beiden Einzelstoffe $\{A\}$ und $\{B\}$ in dem betreffenden Lösungsmittel nur dann identisch, wenn deren Löslichkeiten durch die gleichzeitige Anwesenheit des zweiten Stoffes nicht verändert werden. Dies wird nur bei erheblicher Verdünnung, also bei schwer löslichen Stoffen, gut zutreffen. Die Quotienten

$$\frac{\{A\}_s}{\{B\}_s} \quad \text{und} \quad \frac{\{A\}}{\{B\}},$$

auf die es nur ankommt, werden sich aber viel weniger voneinander unterscheiden, da Löslichkeitsbeeinflussung stets etwas Wechselseitiges ist.

Alsdann sollen sich, etwa durch Zusatz eines Katalysators, die Stoffe A und B in das *chemische Gleichgewicht* setzen. Für den Dampf, der immer in Berührung mit dem Bodenkörper bleibt, gilt dann:

$$K' = \frac{[A]_s'}{[B]_s'},$$

was nicht wesentlich verschieden sein kann von

$$\frac{[A]'}{[B]'},$$

dem Gleichgewicht im verdünnten Gas.

Im Falle, daß $G > 1$ ist, also

$$\frac{[A]_s'}{[B]_s'} > \frac{\{A\}_s'}{\{B\}_s'},$$

bleibt der Dampf für A gesättigt, wird aber für B ungesättigt, es wird $[B]_s' < \{B\}_s'$. Die Folge davon ist, daß in Berührung mit dem Dampf der Stoff B als feste Phase verschwindet und sich in den Stoff A umwandelt, der als alleiniger Bodenkörper im festen Zustand stabil ist.

Nun setze sich der im chemischen Gleichgewicht befindliche Dampf auch mit der Flüssigkeit in das Lösungsgleichgewicht, was nach dem zweiten Hauptsatz zur Folge hat, daß sich in

Digitized by Google

der Lösung gleichzeitig auch *chemisches Gleichgewicht* einstellen muß. Die Lösung muß alsdann für A gesättigt werden, für B dagegen ungesättigt bleiben. Es kann also auch unter der Lösung, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels nur A stabiler Bodenkörper sein.

Soweit sich der Satz von Smits nur auf die Stabilität im festen Zustand bezieht, ist er streng gültig und unabhängig von der Geltung des Satzes von Henry. Etwas anderes aber ist es mit der Unabhängigkeit der Konstante G von der Natur des Lösungsmittels. In der Ableitung von Smits — aus dem Zustands- Dreieckdiagramm — werden die folgenden beiden Gleichungen (in die von mir benützten Zeichen übersetzt) aufgestellt:

$$\frac{[A]_s}{[B]_s} = f_1 \frac{\{A\}_s}{\{B\}_s} \quad \text{und} \quad \frac{[A]'_s}{[B]'_s} = f_2 \frac{\{A\}'_s}{\{B\}'_s}$$

in welcher f_1 und f_2 Proportionalitätsfaktoren sind.

Der Faktor f_2 ist selbstverständlich nicht abhängig vom Lösungsmittel, da er sich ja auf die Stoffe im Gaszustand bezieht. Aber Smits behauptet auch die Unabhängigkeit von f_1 vom Lösungsmittel; er sagt ausdrücklich, daß diese Beziehung allgemeine Gültigkeit besitze, und in der von Smits veranlaßten Arbeit von Vixseboxse[1]) wird ein exakter experimenteller Nachweis der Konstanz von f_1 in verschiedenen Lösungsmitteln angestrebt. Es ist aber aus der Ableitung von Smits nicht zu ersehen, woraus diese Unabhängigkeit folgen soll; man sollte vielmehr erwarten, daß f_1 für jedes Lösungsmittel einen anderen Wert hat. Denn Smits schreibt nur: „Von den Faktoren f sei nur gesagt, daß sie miteinander zusammenhängen und im Umwandlungspunkt = 1 werden." Wenn man aber keine *bestimmte* Beziehung zwischen den Faktoren im Dampf und den Faktoren in der Lösung *voraussetzt*, kann man auch nicht die Unabhängigkeit von f_1 vom Lösungsmittel behaupten. Setzt man aber für alle Lösungsmittel den Satz von Henry als gültig voraus, dann wird $f_1 = f_2$, variiert also ebenfalls nicht mit dem Lösungsmittel.

Da also auch für die spezielle Formulierung von Smits die Annahme des Satzes von Henry notwendig ist, besteht für

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

mich kein Anlaß, von der von mir gebrauchten allgemeineren Formel abzugehen; diese ist für die Anwendung in der organischen Chemie, wo es auf die Beziehung zu den Einzelstoffen ankommt, vorzuziehen. So wäre gewiß K. H. Meyer[1]) durch die Formulierung von Smits nicht vom Studium des Gleichgewichtes der Acetessigester-lösungen auf die *Einzellöslichkeiten* der Enol- und Keto-form und damit auf die Isolierung dieser Isomeren hingeführt worden. *Insbesondere aber ist diese allgemeinere Formel notwendig für die Übertragung auf bimolekulare Reaktionen, die in der folgenden Abhandlung besprochen werden.*

Smits beschäftigt sich dann weiter mit der schon anfangs kurz erwähnten Folgerung, die ich aus der van't Hoff'schen Gleichung gezogen habe, daß nämlich, wenn $G = 1$, die beiden Isomeren in der festen Phase dauernd nebeneinander stabil sein müssen — Umwandlungstemperatur — und daß, wenn $G > 1$, nur A in festem Zustand dauernd stabil sein könne, gleichgültig, ob die Isomeren mit irgendeinem Lösungsmittel in Berührung sind oder nicht.

Smits hat die Bemerkungen, die ich daran knüpfte, mißverstanden; er deutet sie dahin, daß ich den Satz für falsch und für im Widerspruch mit der Erfahrung stehend halte, während ich ihn im Gegenteil doch für wichtig hielt, an der Erfahrung prüfte und zu dem Schluß kam: „*Der van't Hoff'sche Satz bestätigte sich also in vollem Umfang*".[2]) Aber ich habe auf die Laboratoriumspraxis hingewiesen, daß man Isomere durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln ineinander umlagern könne und als besonderes Beispiel den Fall der isomeren *Nitro-formaldehydrazone* erwähnt, bei dem mit gewissen Lösungsmitteln die α-Form, mit anderen die β-Form erhalten wird. Dieser Widerspruch gegen den Satz müßte — das war meine Meinung — geprüft werden, um zu sehen, wie er sich beheben lasse.

Ich komme auf diese Frage alsbald zurück, muß aber vorher noch ein weiteres Mißverständnis erörtern, das eben die Frage zum Gegenstand hat, auf welche Weise diese Prüfung auf Stabilität in festem Zustand anzustellen sei. Smits schreibt[3]):

---

[1]) A. 380, 229 (1911).
[2]) A. 377, 141 (1910); Sperrdruck im Original.
[3]) Theorie der Allotropie, S. 99.

Digitized by Google

„Dieser Äußerung von Dimroth muß entgegengehalten werden, daß erstens nur dann von einer Prüfung der Formel die Rede sein kann, wenn man von einer mit *A* und *B* gesättigten und im Austausch mit den beiden Phasen befindlichen Lösung ausgeht. Nur in einem solchen Falle wird dieser Zustand keine Änderung erfahren, nämlich dann, wenn die Temperatur des Systems gerade gleich der Umwandlungstemperatur der beiden festen Phasen ist. In allen anderen Fällen wird unabhängig von dem Lösungsmittel eine Umwandlung stattfinden, bei welcher die metastabile feste Modifikation verschwindet und nur die stabile übrig bleibt. Es gibt natürlich einige Systeme, in welchen diese Umwandlung langsam verläuft, aber dann kann man versuchen, den Prozeß katalytisch zu beschleunigen."

Smits weist mich ferner wiederholt und nachdrücklich darauf hin, daß sich der Stabilitätssatz nur auf Gleichgewichte beziehe. Das war mir so selbstverständlich, daß ich dies nur in einer Anmerkung, dort aber ganz unzweideutig erwähnt habe (S. 137): „Diese Überlegungen beziehen sich natürlich nicht auf die Fälle, wo durch *rasches Abkühlen* von bei höherer Temperatur gesättigten Lösungen Krystallisationen veranlaßt werden, die bei der niederen Temperatur nicht im Gleichgewicht mit der Lösung stehen." Die Prüfung auf Stabilität formulierte ich in folgender Weise: „Bringt man also zwei wechselseitig mit ausreichender Geschwindigkeit umwandelbare Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammen, so muß, wenn der Satz von van't Hoff zu Recht besteht, die Richtung des sich abspielenden Isomerisationsvorganges ausschließlich von der Konstante *G* abhängen, also gänzlich unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels."

Ich verweise ferner auf die Art der Ausführung der Versuche, welche A. 377, 140—141, 159 (1910) und A. 399, 115—116 (1913) beschrieben sind.

Smits sagt mir also durchaus nichts Neues und hat keinen Anlaß, mich zu verbessern.

Der Fall der Umlagerung des *Nitro-formaldehydrazons* und der ganz analoge des *Benzoyl-formaldehydrazons* schien besonders bemerkenswert und der Aufklärung bedürftig; diese Stoffe sind von Bamberger und Schmidt[1]) experimentell sehr sorgfältig untersucht worden: aus gewissen Lösungsmitteln, Ligroin, Petroleum krystallisiert die bei 114—117° schmelzende α-Form, aus anderen, Alkohol, Aceton, die bei 136—140° schmelzende β-Form aus; es wird ausdrücklich angegeben, „die Art der Abkühlung zeigte sich ohne Einfluß", auch eine Veränderlichkeit der einen oder der anderen Form unter dem Lösungsmittel, aus dem es krystallisierte, wird nirgends erwähnt. Anderseits werden keine chemischen Unterschiede, keine isomeren Derivate der beiden Formen erwähnt, so daß man den Eindruck gewinnt,

[1]) B. 34, 2001 (1901).

Digitized by Google

daß die Isomeren sich in Lösung rasch ineinander verwandeln. Ich hatte deshalb mit Herrn H. G. Rule[1]) die Untersuchung der Substanzen schon im Jahre 1911, also mehrere Jahre vor der ersten Veröffentlichung von Smits, aufgenommen. Das *Nitro-formaldehydrazon* erwies sich wegen der zu leichten Zersetzlichkeit als wenig geeignet, besser dagegen das *Benzoylformaldehydrazon*. Die nächstliegende Möglichkeit, daß die eine oder andere Form nicht als freies Hydrazon auskrystallisiere, sondern als Molekülverbindung mit dem Lösungsmittel, erwies sich als unzutreffend. Wäre dies der Fall, so läge selbstverständlich kein Widerspruch gegen den Stabilitätssatz vor. Dann wurde darauf geprüft, ob beide Formen unter den verschiedenen Lösungsmitteln dauernd stabil sind. Die Prüfung wurde mit dem Dilatometer ausgeführt, indem ein inniges Gemenge der beiden Isomeren, mit verschiedenen Lösungsmitteln befeuchtet, in das Dilatometergefäß gebracht und bei sorgfältiger Temperaturkonstanz bei 0° die Volumveränderung beobachtet wurde. Die β-Form war die spezifisch schwerere und man beobachtete, daß bei allen Versuchen das Volum langsam abnahm, woraus auf eine Umlagerung der α- in die β-Form geschlossen wurde. Dies wurde durch Dauerversuche bestätigt, bei welchen man in zugeschmolzenen Röhren die mit verschiedenen Lösungsmitteln befeuchtete Substanz bei 55° und 100° digerierte, bis die Umwandlung beendet war. Bei der ersten Temperatur war dies in etwa 48 Stunden, bei der höheren Temperatur in annähernd 3 Stunden beendet. Die β-Form ist also unter allen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 0° und 100° stabil und damit war der Widerspruch gegen den Stabilitätssatz als ein nur scheinbarer nachgewiesen; große *Haltbarkeit* hatte dauernde *Stabilität* vorgetäuscht.

Schließlich sollten Löslichkeitsversuche angestellt werden, um zu erkennen, wie sich die Löslichkeit und das Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebe, und um auf diese Weise den Verlauf des Umwandlungs-krystallisationsvorganges zu verstehen. Diese Versuche waren jedoch wegen des schnellen Verlaufes der Umwandlung in Lösung und da keine analytische Methode gefunden wurde, um die Isomeren nebeneinander zu

[1]) H. G. Rule, Dissertation München 1913, der Fakultät vorgelegt November 1912.

Digitized by Google

bestimmen, unbefriedigend. Nachprüfungen der Löslichkeitsbestimmungen durch meinen Assistenten S. Müller ergaben, daß die Reproduzierbarkeit der Werte zu wünschen übrig ließ, und da aus äußeren Gründen die Arbeit nicht fortgesetzt werden konnte, unterblieb die Veröffentlichung derselben. Inzwischen haben Sidgwick und Ewbank[1]) ebenfalls festgestellt, daß die β-Form des Benzoylformaldehydrazons das stabile Isomere ist, und ebenfalls Löslichkeitsversuche angestellt, die aber zur Klärung der Sachlage bei der Krystallisation auch nicht ausreichen.

Als ein besonders merkwürdiger Fall wechselseitiger Umlagerung, bei welchem *noch nicht geklärt* ist, wie er mit dem Stabilitätssatz in Einklang zu bringen ist, sei die Isomerie des Acetaldehyd-phenylhydrazons[2]) erwähnt. Bei Gegenwart von Spuren von Alkali tritt hier die α-Form, bei Gegenwart von Spuren einer Säure die β-Form als scheinbar stabiler Bodenkörper auf. Laws und Sidgwick meinen, daß bei sehr geringer Energiedifferenz der Isomeren geringe Adsorption das Resultat bedinge. Doch ist dies zunächst Hypothese, da Versuche über das Adsorptionsgleichgewicht nicht vorliegen.

Zum Schluß muß ich noch die Arbeit von Vixseboxse über die Isomerie des Benzoylcamphers besprechen, welche sich mit der Bestimmung des Wertes der Konstante G sowohl nach der meinen wie nach der Smits'schen Formulierung befaßt. Ich hatte mit Mason[3]) die Bestimmung des G-Wertes im ersteren Sinne in 4 Lösungsmitteln ausgeführt und befriedigende Konstanz erhalten. Als analytische Methode benutzte ich die Bromtitration des Enols nach K. H. Meyer.[4]) Vixseboxse gelang es nicht, mit derselben genügende Genauigkeit zu erhalten und er zieht die Polarisationsanalyse vor, die wir auch schon in Betracht gezogen, aber zugunsten der Bromtitration, die uns gut übereinstimmende Werte gab, verlassen hatten.

[1]) Sidgwick, Soc. **107**, 678 (1915); Sidgwick u. Ewbank, Soc. **119**, 486 (1921).

[2]) Lockemann u. Liesche, A. **342**, 14 (1905); Laws u. Sidgwick, Soc. **99**, 2085 (1911).

[3]) A. **399**, 109 (1913).

[4]) K. H. Meyer, A. **380**, 237 (1911). Säuren beschleunigen Keto-Enolumlagerungen, je nach dem Lösungsmittel, in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln enorm.

Digitized by Google

Die Zuverlässigkeit der Bestimmung durch Polarisation hängt ganz von der Genauigkeit ab, mit welcher man die spezifischen Drehungen der beiden *reinen* Isomeren in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Ich wendete ein, daß wegen der raschen Isomerisation ein ganz zuverlässiger Anfangswert nur nach Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeiten durch Extrapolation erhalten werden könne. Da wir fanden, daß die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit wegen unkontrollierbarer katalytischer Einflüsse schlecht reproduzierbar waren, gaben wir die Methode zugunsten der Bromtitration auf. Vixseboxse sagt, daß er meistens zu den angewandten Lösungsmitteln eine Spur Salzsäure zugegeben habe, was einen „effet stabilisant très marqué" hatte. Da aber keine Zahlen über die Veränderung der Drehung mit der Zeit mitgeteilt werden, und da man doch weiß, daß die Umlagerung von Keto-Enol-Isomeren nicht nur durch Alkali, sondern auch durch Säuren beschleunigt werden kann, da insbesondere Lowry und Burgess[1]) kürzlich gerade beim *Benzoyl-campher* festgestellt haben, daß dessen Umlagerung durch Benzoesäure katalysiert wird, so bin ich von der Berechtigung des Anspruches des Herrn Vixseboxse, daß seine Bestimmungen den unsrigen an Genauigkeit überlegen seien, keineswegs überzeugt; es fehlen dazu die Unterlagen.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht dissoziierender Stoffe;

von *Otto Dimroth* und *Curt Bamberger*[2]).

Nachdem gezeigt wurde, daß die Änderung in der Lage des Gleichgewichtes, die bei *monomolekularen* Reaktionen $A \rightleftharpoons B$ durch den Wechsel des Lösungsmittels hervorgerufen wird, eine Wirkung der *Löslichkeit* der Stoffe A und B in dem betreffenden

[1]) Soc. 123, 2119 (1923).

[2]) Siehe auch Curt Bamberger, Inauguraldissertation, Würzburg 1923, maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek Würzburg und den Staatsbibliotheken Berlin und München.

Digitized by Google

Lösungsmittel ist[1]), soll nun der Einfluß des Lösungsmittels auf umkehrbare *bimolekulare* Reaktionen $A + B \rightleftharpoons C$ untersucht werden.

Als geeignetstes Objekt bot sich das Studium der Dissoziation organischer *Molekülverbindungen*, z. B. des Anthracenpikrates: Anthracenpikrat $\rightleftharpoons$ Anthracen + Pikrinsäure. Man hat dabei den Vorteil, daß sich das Gleichgewicht momentan einstellt[2]) und es entfallen daher die experimentellen Schwierigkeiten, welche durch die Reaktionsträgheit hervorgerufen werden. Zudem nimmt heute das Studium der Molekülverbindungen besonderes Interesse in Anspruch.

Die theoretischen Grundlagen, auf welchen wir aufbauten, sind dieselben Entwicklungen van't Hoff's und Nernst's, die auch den vorhergehenden Abhandlungen über das Gleichgewicht von Isomeren zugrunde liegen, und die wir deshalb nicht zu wiederholen brauchen. Indem man die Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen und des Satzes von Henry voraussetzt, mit der Folgerung, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten stattfinde, kommt man zu dem Satz:

$$\text{I.} \quad K = \frac{[C]}{[A]\,[B]} = \frac{\{C\}}{\{A\}\,\{B\}}\,G,$$

wobei wie in der vorhergehenden Abhandlung $[A]$, $[B]$ und $[C]$ die Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung, $\{A\}$, $\{B\}$ und $\{C\}$ die Löslichkeiten, also die Konzentrationen der gesättigten Lösungen *der einzelnen Stoffe* A, B und C bedeuten. Maßeinheit ist das Mol im Liter.

Während die Gleichgewichtskonstante K von Lösungsmittel zu Lösungsmittel ihren Wert ändert, bleibt die „Stabilitätskonstante" G konstant, und man kann bei Kenntnis von G und der Löslichkeiten die Konstante K in jedem Lösungsmittel berechnen.

Es ist zweckmäßig, für den Quotienten $\frac{\text{Konzentration}}{\text{Löslichkeit}}$ ein besonderes Zeichen S = Sättigungsgrad einzuführen; es ist also

$$S_A = \frac{[A]}{\{A\}}; \qquad S_B = \frac{[B]}{\{B\}}; \qquad S_C = \frac{[C]}{\{C\}}.$$

[1]) A. **377**, 127 (1910); A. **399**, 91 (1913) und die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Dazu das Schlußkapitel des theoretischen Teiles.

Digitized by Google

Der Sättigungsgrad ist eine durchaus anschauliche Größe, in der gesättigten Lösung ist $S = 1$; in der halbgesättigten $S = \frac{1}{2}$ usw.

Es wird dann:

$$\text{II.} \quad \frac{S_C}{S_A\, S_B} = G\,,$$

also die Form des gewöhnlichen Massenwirkungsgesetzes, nur daß dadurch, daß man an Stelle der Konzentrationen die Sättigungsgrade im Gleichgewicht einführt, an Stelle von K die vom Lösungsmittel unabhängige Konstante G auftritt.

Oder man schreibt: $S_C = S_A \,.\, S_B\, G$, dann hat man die Form der Gleichung des alten Löslichkeitsproduktes, mit dem Unterschied, daß, während diese sagt: Ein Stoff fällt aus *einem bestimmten* Lösungsmittel, etwa Wasser, aus, wenn das Produkt der Konzentrationen der Zerfallsstoffe einen bestimmten Wert erreicht, es nun ganz allgemein heißt: *Ein Stoff fällt aus einem beliebigen Lösungsmittel heraus*, — es wird $S_C = 1$, — *wenn das Produkt der Sättigungsgrade seiner Komponenten einen bestimmten Wert erreicht*, wenn nämlich

$$S_A\, S_B = \frac{1}{G}$$

wird.

Daraus folgt dann sofort, daß wenn $G < 1$ ist, der Stoff C nur ausfallen kann, wenn $S_A\, S_B > 1$, d. h. wenn die Lösung für mindestens eine seiner Komponenten übersättigt ist. Dann kann C nur als *metastabiles* Gebilde existieren, es wird als Bodenkörper und damit auch in festem Zustand ohne Lösungsmittel nicht dauernd existieren, sondern freiwillig in die Komponenten zerfallen.[1])

Sollte G gerade $= 1$ werden, so wäre C neben A und B dauernd stabil[2]); ist aber $G > 1$, so ist nur C dauernd stabil, während A und B als Bodenkörper nicht nebeneinander bestehen können.

---

[1]) Solche metastabile Molekülverbindungen haben wir in der Literatur nicht beschrieben gefunden; ich bin aber mit verschiedenen Mitarbeitern auf eine reichliche Zahl von Verbindungen dieser Art gestoßen. Ich werde in einer späteren Veröffentlichung darauf zurückkommen.

[2]) Diesem Fall wird man nur begegnen, wenn eine Umwandlungstemperatur existiert. Ober- und unterhalb derselben wird dann $G \lesseqgtr 1$. Versuche über die Veränderung von G mit der Temperatur sind im Gange.

Digitized by Google

Je größer G ist, desto größer ist die Stabilität von C. G ist das Maß der Stabilität. Es läßt sich leicht zeigen, daß die maximale Arbeit, die bei der Bildung eines Moleküles *C* aus je einem Molekül *A* und *B*, *wobei alle 3 Stoffe in krystallisiertem Zustand sind*, geleistet wird, durch den Ausdruck gegeben ist:

$$A = R\,T \ln G.^{1})$$

Zum *experimentellen Nachweis* der Richtigkeit des Satzes wurde zunächst beim Beispiel des *Anthracenpikrates* der *G*-Wert für 5 verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Wir verfuhren in der Weise, daß in diesen Lösungsmitteln Lösungen hergestellt wurden, die gleichzeitig für Anthracenpikrat *C* und eine der Komponenten, *A* oder *B* gesättigt waren, und es wurde die Konzentration, beziehungsweise der Sättigungsgrad der zweiten Komponente in dieser Lösung bestimmt.

Ist S_C und bespielsweise S_A gleichzeitig = 1, so wird nach Gleichung II $G = \frac{1}{S_B}$. So hatte man also für jedes Lösungsmittel eine Doppelbestimmung von *G*, indem man einmal Anthracenpikrat und Anthracen, zum andern Mal Anthracenpikrat und Pikrinsäure Bodenkörper sein ließ. Die Einzelheiten des Verfahrens werden im Versuchsteil geschildert, die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Der Wert G_A wurde gefunden, wenn Anthracenpikrat und Anthracen, der Wert G_P, wenn Anthracenpikrat und Pikrinsäure gleichzeitig Bodenkörper waren.

Anthracen + Pikrinsäure ⇌ Anthracenpikrat bei 24,15°.

	Alkohol	Chloroform	Äther	Ligroin	Tetrachlorkohlenstoff
K	5,3	6,4	6,6	10,9	21,1
G_A	2,30	2,47	2,30	2,19	2,10
G_P		2,62	2,38	2,29	2,24
D.-K.	25,8	5	4,3	1,9	2,2

[1]) Daß zur Definition von *G* nicht der reziproke Wert $\frac{S_A\,S_B}{S_C}$ und demnach für *K*, wie üblich der Wert $\frac{[A]\,[B]}{[C]}$ benutzt wurde, geschah nur, damit *G* ein Maß für die Bildung, nicht für den Zerfall der Additionsverbindung werde.

Digitized by Google

Während die Werte von K sich mit dem Lösungsmittel recht erheblich ändern, etwa im Verhältnis 1:4, sind die Werte von G so konstant, als es nach den unvermeidlichen Versuchsfehlern[1]) möglich ist. Der Mittelwert für G ist 2,32; es muß also aus einer Lösung, die für Anthracen gesättigt ist, das Pikrat auskrystallisieren, wenn sie für Pikrinsäure $\frac{1}{2{,}32}$ gesättigt wird, und umgekehrt aus einer für Pikrinsäure gesättigten Lösung, wenn sie für Anthracen $\frac{1}{2{,}32}$ gesättigt wird; außerdem natürlich aus allen Lösungen, die weder für Anthracen, noch für Pikrinsäure gesättigt sind, wenn das Produkt der Sättigungsgrade $\frac{1}{2{,}32}$ wird.

Folgerungen, die aus dem Gesetz zu ziehen sind.

Die Richtigkeit des Satzes wird außer durch die direkte experimentelle Prüfung der Konstanz von G, besonders auch durch die Bestätigung der Folgerungen erwiesen, die aus demselben gezogen werden können.

I. „Zersetzung" von Molekülverbindungen durch Lösungsmittel.

Wenn eine Molekülverbindung, wie Anthracenpikrat, mit steigenden Mengen eines Lösungsmittels übergossen und mit demselben so lange bei konstanter Temperatur digeriert wird[2]), bis zwischen Krystallen und Lösung *Gleichgewicht* eingetreten ist, so kann dreierlei geschehen.

1. Die Verbindung wird nicht „zersetzt", sie bleibt unverändert Bodenkörper, bis bei allmählicher Vermehrung der Menge des Lösungsmittels auch der letzte Krystall verschwunden ist. In der Lösung findet natürlich eine mehr oder weniger weitgehende Dissoziation statt, deren Maß K ist, doch soll in diesem Zusammenhang unter „Zersetzung" einer Molekülverbindung

---

[1]) Dieselben werden im experimentellen Teil besprochen.

[2]) Oder erwärmt und wieder auf Anfangstemperatur abgekühlt.

Digitized by Google

nicht diese Dissoziation in Lösung verstanden sein. Nicht „zersetzt" wird Anthracenpikrat durch Ligroin, Chloroform und trocknen Äther.

2. Die Verbindung wird „zersetzt", indem die Komponente *A* ausfällt. Man beobachtet dann, daß beim Digerieren mit dem Lösungsmittel, bei Anthracenpikrat etwa mit Alkohol, den dunkelroten Anthracenpikrat-krystallen sich die hellen Blättchen von Anthracen beigesellen; diese vermehren sich mit mehr Lösungsmittel auf Kosten des Pikrates, das schließlich aufgezehrt wird. Bodenkörper bleibt dann reines Anthracen, bis so viel Lösungsmittel zugegeben wird, daß auch dieses in Lösung geht.

3. Die Verbindung wird „zersetzt", indem die Komponente *B*, beim Anthracenpikrat also Pikrinsäure, ausfällt. Im übrigen sind die Erscheinungen wie im Falle 2. Beim Anthracenpikrat wirkt Tetrachlorkohlenstoff in diesem Sinne.

Ähnliche „Zersetzungen" von Molekülverbindungen sind in großer Zahl beschrieben worden; die Rolle des Lösungsmittels ist dabei ganz individuell. Man fühlte auch, daß die Löslichkeit dabei eine wichtige Rolle spielt, derartige Hinweise finden sich mehrfach in der Literatur, ohne daß jedoch das zugrunde liegende *Gesetz* erkannt worden wäre. Denn wenn z. B. Reddelien[1]) schreibt, die Spaltung durch Lösungsmittel erfolge, wenn die chemische Affinität kleiner ist als das Lösungsbestreben, d. i. der osmotische Druck, so kann dies wohl nicht als eine Klärung der Frage gelten.

Das Gesetz, das die Erscheinung bestimmt, ist folgendes:

$$\text{Wenn } \frac{\text{Löslichkeit der leichter löslichen Komponente}}{\text{Löslichkeit der schwerer löslichen Komponente}} < G$$

ist, so erfolgt keine „Zersetzung" — Fall 1 —, ist dagegen dieser Quotient $> G$, so wird die Substanz „zersetzt" und zwar in dem Sinne, daß die schwerer lösliche Komponente ausfällt — Fall 2 u. 3 —.

Für das Anthracenpikrat — $G = 2{,}32$ — ergibt sich dies aus folgender Tabelle:

---

[1]) J. pr. Ch. 91, 216 (1915).

Digitized by Google

Lösungsmittel	Lösl. Anthr. / Lösl. Pikrins.	Lösl. Pikrins. / Lösl. Anthr.	Wirkung des Lösungsmittels.
Tetrachlorkohlenstoff	7,7	—	Zersetz., Absch. v. Pikrins.
Ligroin	1,84	—	keine Zersetzung
Wasser	—	sehr groß	Zersetz., Absch. v. Anthr.
Alkohol	—	28	Zersetz., Absch. v. Anthr.
Äther	—	2,0	keine Zersetzung
Chloroform	—	1,14	keine Zersetzung

Es kommt also für die „Zersetzung" die Löslichkeit des Additionsproduktes überhaupt nicht in Frage, aber auch nicht die Einzellöslichkeiten der Komponenten, sondern nur das Verhältnis dieser letzteren und die Stoffkonstante G.

Die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes erhellt aus folgender Ableitung: Im Falle 1 — keine Zersetzung — ist alleiniger Bodenkörper Stoff C, in der Lösung findet teilweise Dissoziation statt, für welche Gleichung I (S. 68) gilt: $G = \frac{[C]\,\{A\}\,\{B\}}{\{C\}\,[A]\,[B]}$. Da aber die Lösung für C gesättigt ist, ist $[C] = \{C\}$, und da durch die Dissoziation die gleiche Anzahl Moleküle A und B entstehen, so wird

$$[A] = [B] = \sqrt{\frac{\{A\}\,\{B\}}{G}}.$$

Bedingung dafür, daß C alleiniger Bodenkörper bleibt, ist, daß die Konzentration von A und von B kleiner bleibt als die Löslichkeit dieser Stoffe, und da sie gleiche Konzentration haben, so muß diese Konzentration kleiner sein als die Löslichkeit des schwerer löslichen Stoffes. Sei A der schwerer lösliche Stoff, also $\{A\} < \{B\}$, so muß $[A] < \{A\}$ sein, es muß also

$$\sqrt{\frac{\{A\}\,\{B\}}{G}} < \{A\}, \quad \text{also } \frac{\{B\}}{\{A\}} < G \text{ sein},$$

wie es oben in Worten ausgesprochen wurde.

Ist aber diese Bedingung nicht erfüllt, so tritt Fall 2 oder 3 ein, und was neben C ausfällt, ist die in dem betreffenden Lösungsmittel schwerer lösliche Komponente. Sei dies A, so muß beim Zusammenbringen der Additionsverbindung mit noch

Digitized by Google

so kleinen Mengen des Lösungsmittels sich A beimengen, in der Lösung wird

$$[C] = \{C\}, \quad [A] = \{A\}, \quad \text{und} \quad [B] = \frac{\{B\}}{G} .$$

Bei Vermehrung des Lösungsmittels muß die Zersetzung von C in diesem Sinne zugunsten des sich abscheidenden A zunehmen, bis C aufgebraucht ist. Selbstverständlich läßt sich, wenn man G und die Löslichkeiten kennt, berechnen, wieviel von jedem Stoff bei einer bestimmten Menge Lösungsmittel am Boden liegt und was in Lösung vorhanden ist; wir wollen aber auf die Mitteilung solcher Rechenaufgaben verzichten.

II. Darstellung von Molekülverbindungen.

Die präparative Darstellung von Molekülverbindungen ist gewiß kein experimentelles Kunststück, jeder Chemiker wird sie zu den leichtesten präparativen Aufgaben rechnen; Pfeiffer[1]) schreibt darüber: „Man löst das Gemisch der Komponenten in einem Lösungsmittel und überläßt die Lösung der Krystallisation; hierbei muß man häufig, da die Additionsverbindungen in Lösung meist weitgehend dissoziiert sind, von einer der Komponenten einen relativ großen Überschuß anwenden." Im einzelnen gibt es aber doch viel Tasten und Herumprobieren und wenn man die Literatur studiert, so sieht man recht deutlich, wie sich das mehr oder weniger große präparative Geschick des Experimentators geltend macht, man findet gar manche unzweckmäßige Methodik und vieles Falsche. Kremann[2]) empfiehlt zur sicheren Erkennung, ob 2 Stoffe eine Additionsverbindung geben, die Methode der thermischen Analyse, denn „ob sich in Lösung eine Verbindung beider Komponenten ausscheidet oder nicht, ist lediglich eine Frage der zufällig richtigen bzw. unrichtigen Wahl der Temperatur- und Konzentrationsbedingungen".

Unter Führung der Theorie läßt sich alles Tasten und Herumprobieren und jeder Zufall vermeiden und durch eine rationelle Arbeitsmethode ersetzen. Es ließ sich ein „Rezept" ausarbeiten, das mit völliger Sicherheit gestattet, jede dissoziierende Molekülverbindung, sofern sie überhaupt stabil ist,

[1]) Organische Molekülverbindungen; Stuttgart 1922, S. 218.
[2]) Kremann, Restfeldtheorie der Valenz, Stuttgart 1923, S. 34.

Digitized by Google

d. h. sofern $G > 1$ ist, mit Bestimmtheit auf den ersten Versuch in reinem Zustand darzustellen, beziehungsweise in demselben Versuch zu erkennen, daß die beiden Komponenten kein Additionsprodukt geben. Man wolle aber das Ziel dieser Arbeit nicht dahin auffassen, daß es uns bloß darum zu tun war, eine gute präparative Methode zur Darstellung von Molekülverbindungen zu schaffen, es möchte dies manchem allzuviel Aufwand für diesen Zweck scheinen; es soll vielmehr gezeigt werden, daß es möglich ist, durch Anwendung der physikalisch-chemischen Theorie auf die organisch-präparative Praxis, diese bis in die kleinsten Details zu beherrschen und so auf eine höhere Stufe zu heben. Es liegt darin ein gewisses Arbeitsprogramm, von dem wir hoffen, daß es ausgehend von einer verhältnismäßig einfachen Aufgabe, sich einen größeren Umkreis erobern möge. Wo freilich Reaktionsgeschwindigkeiten als bestimmende Faktoren für das präparative Ziel ins Spiel treten, fehlt es im allgemeinen noch an der theoretischen Grundlage.[1])

[1]) Meine früheren Versuche (A. 377, 127; 399, 91), die mit dieser weiteren Zielsetzung begonnen wurden, waren verfrüht. Schon die unbedingt notwendige Vorarbeit, die Aufklärung des Einflusses, den das Medium auf den zeitlichen Verlauf der Reaktionen ausübt, kann noch nicht geleistet werden. Zwar habe ich gar keinen Grund, die damals gefundene Beziehung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln von der Löslichkeit des sich umwandelnden Stoffes abhängt und derselben umgekehrt proportional ist, für unrichtig zu halten. Diese Beziehung war gefunden worden, als ich *sorgsam Reaktionen auswählte* (vgl. dazu meine Bemerkungen A. 377, 144 und A. 399, 99) *bei welchen katalytische Beeinflussungen möglichst ausgeschlossen sind*, und für diese Fälle dürfte die gefundene Beziehung das Grundgesetz sein. Aber *praktisch* sind eben solche katalytische Einflüsse unversehens fast immer vorhanden, und wie v. Halban [Ph. Ch. 82, 325 (1913); Z. El. Ch. 24, 65 (1918), 29, 445 (1923)] in drastischen Beispielen gezeigt hat, sind sie oft so unvergleichlich viel stärker als der Einfluß der Löslichkeit, daß der letztere ganz zurücktritt. Da wir zwar eine Theorie der Katalyse haben, aber noch nicht die Theorie der Katalysatoren, und deshalb katalytische Einflüsse nie voraussagen können, können wir auch den Einfluß der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht theoretisch beherrschen und damit das Problem, die Arbeitsmethodik der organischen Chemie auf physikalisch-chemische Basis zu stellen, überall da noch nicht in Angriff nehmen, wo Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung die Richtung des Geschehens bestimmt. Einstweilen dürfte mit der bescheideneren Zielsetzung, eine rationelle Arbeitsmethodik auf physikalisch-chemischer Grundlage da zu schaffen, wo *Gleichgewichte* das Endresultat bestimmen, noch manches zu erarbeiten sein.

Digitized by Google

Wir wollen zunächst die Voraussetzung machen, die Konstante *G* der darzustellenden Molekularverbindung sei bekannt, und erst, wenn wir unter dieser Voraussetzung die einzuschlagende Methodik zur Darstellung der Molekülverbindung entwickelt haben, den praktisch viel wichtigeren Fall darlegen, wie bei unbekanntem *G* zu verfahren ist.

A. *Darstellung des Additionsproduktes, wenn G bekannt.*

a) Die Darstellung einer dissoziierenden Verbindung ist äußerst einfach, wenn man ein Lösungsmittel kennt, welches dieselbe nicht „zersetzt". Dann braucht man nur äquimolekulare Mengen der Komponenten abzuwägen, zu lösen und bei konstanter Temperatur eindunsten zu lassen; oder man löst bei höherer Temperatur und läßt zur Krystallisation erkalten. In letzterem Falle besteht die *Möglichkeit*, die uns bisher allerdings nie vorgekommen ist, daß das Lösungsmittel, das bei der niederen Temperatur nicht „zersetzt", dies doch bei höherer Temperatur tut, indem sich entweder der Wert von *G* mit der Temperatur erheblich ändert, oder was eher zu erwarten ist, das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten sich mit der Temperatur mehr verschiebt als *G*. Dann kann bei höherer Temperatur eine der Komponenten mit auskrystallisieren. Bei der niederen Temperatur müßte sie dann freilich wieder verschwinden, aber Gleichgewichte zwischen einmal ausgeschiedenen Krystallen und der Lösung stellen sich bekanntlich oft langsam ein, besonders wenn die Krystalle derber sind und darauf wird der präparativ arbeitende Chemiker wegen der mikroskopischen Prüfung auf Einheitlichkeit gerade bei solchen Verbindungen stets hinarbeiten. Man wird also vorsichtshalber den Unterschied zwischen der Auflösungstemperatur und der Krystallisationstemperatur nicht zu groß wählen.

Ein Lösungsmittel, das nicht „zersetzt", läßt sich durch einige wenige Versuche über die Löslichkeit der Komponenten, die durchaus keine Präzisionsmessungen zu sein brauchen, häufig sehr schnell finden; man sucht nach einem Lösungsmittel, in welchem die Löslichkeiten der beiden Stoffe wenig verschieden sind. Die Bedingung ist, wie ja gezeigt wurde, die, daß das Verhältnis dieser Löslichkeiten kleiner sein muß als *G*. Ist *G* sehr groß, dann findet man ein solches Lösungs-

Digitized by Google

mittel meist leicht, ist G klein, so wird dies schwieriger oder unmöglich. Zuweilen findet man ein Lösungsmittelgemisch, das nicht „zersetzt", während die einzelnen Lösungsmittel zersetzen; bei Verwendung eines solchen Gemisches darf man natürlich nicht eindunsten.

b) Ist G nicht groß oder sind die Löslichkeiten der Komponenten überall sehr verschieden, so daß ein nicht zersetzendes Lösungsmittel nicht gefunden werden kann, dann ist ein Überschuß der leichter löslichen Komponente nötig. Wesentlich ist, daß dieser Überschuß richtig bemessen wird, und hierbei ging man sehr oft in die Irre. Es sei A der in dem betreffenden Lösungsmittel schwerer, B der leichter lösliche Stoff, also $\{B\} > \{A\}$, wobei die Löslichkeiten $\{A\}$ und $\{B\}$ in Mol im Liter gemessen werden. Es läßt sich zeigen, daß für den Liter Lösung der Überschuß des leichter löslichen Stoffes, ebenfalls in Mol im Liter gemessen, sich zwischen folgenden Grenzen bewegen muß:

Es muß sein:

$$\text{Überschuß von } B > \frac{\{B\}}{G} - \{A\} \text{ und } < \{B\} - \frac{\{A\}}{G}.$$

Wenn man G kennt und die Löslichkeit von A und B, wiegt man eine Menge von B, die zwischen diesen Grenzen liegt, ab, löst sie zum Liter[1]), und trägt in diese Lösung das äquimolekulare Gemisch von A und B ein. Es wird zweckmäßig sein, etwas mehr B zu nehmen als dem Minimum entspricht, damit man einerseits nicht unnötig viel von der Substanz B verschwendet, anderseits bei nicht ganz genauen Löslichkeitsbestimmungen doch sicher ist, daß die Menge ausreicht. Auch wird man das Lösungsmittel nach Möglichkeit so auswählen, daß der Überschuß von B nicht zu groß zu sein braucht, d. h. ein solches, in welchem die Löslichkeiten von A und B nicht zu verschieden sind; ferner wird man darauf achten, ein Lösungsmittel auszusuchen, in welchem die beiden Löslichkeiten nicht gar zu groß sind, weil sonst ein erheblicher Teil der Substanz in der Mutterlauge bleibt. *Jedes Eindunsten ist streng ausgeschlossen*, da sonst der Überschuß von B *für den Liter* — auf diesen kommt es an — zu groß wird und infolgedessen B mit auskrystallisiert und das Additionsprodukt verunreinigt.

[1]) Oder selbstverständlich Bruchteile dieser Mengen in demselben Bruchteil eines Liters.

Digitized by Google

In diese Lösung von B wird, wie erwähnt, ein äquimolekulares Gemenge von A und B in beliebiger Menge eingetragen, dann wie bei Versuch a) durch genügend langes Digerieren oder Auflösen in der Wärme und wieder Auskrystallisieren dafür gesorgt, daß die Umsetzung vollständig ist[1]), dann scharf abgesaugt, auf Ton abgepreßt oder, wenn man über die nötige Einrichtung verfügt, zentrifugiert. Waschen mit reinem Lösungsmittel ist bei Lösungsmitteln, welche „zersetzen", natürlich unmöglich.[2]) Da auch nach dem Abpressen noch Spuren der anhaftenden Mutterlauge die Substanz verunreinigen, sind die oben gegebenen Regeln, ein Lösungsmittel zu verwenden, das nicht zu leicht löst und keinen zu großen Überschuß von B erfordert, zu beachten.

Die Ableitung, welche dazu führt, daß der Überschuß von B über A sich in den oben angegebenen Grenzen bewegen muß, ist folgende:

Es wird verlangt, daß aus der Lösung C ausfällt, ohne A oder B; in der überstehenden Lösung muß deshalb $[C] = \{C\}$, $[A] < \{A\}$ und $[B] < \{B\}$ sein. In der Lösung ist nach Satz I, S. 68, da $[C]$ und $\{C\}$ sich herausheben: $\frac{\{A\}\{B\}}{[A][B]} = G$. Würde A mit auskrystallisieren, so wird $[A] = \{A\}$, also $[B] = \frac{\{B\}}{\{G\}}$; da alle Löslichkeiten in Mol auf den Liter gerechnet sind, ist dann also im Liter Lösung ein über das molekulare Verhältnis von A und B hinausgehender Überschuß von B vorhanden, welcher beträgt $\frac{\{B\}}{G} - \{A\}$; da nach Voraussetzung $\frac{\{B\}}{\{A\}} > G$, so ist diese Differenz positiv. Würde B mit ausfallen, so wird $[B] = \{B\}$, also $[A] = \frac{\{A\}}{G}$, der Überschuß von B, ebenfalls positiv und größer als die vorige Differenz, beträgt $\{B\} - \frac{\{A\}}{G}$. Damit also weder A noch B ausfallen kann, muß der Überschuß $> \frac{\{B\}}{G} - \{A\}$ und $< \{B\} - \frac{\{A\}}{G}$ sein.

---

[1]) Es kommt hier die Geschwindigkeit der Auflösung und Krystallisation, *nicht chemische Reaktionsgeschwindigkeit* in Betracht.

[2]) Wenigstens theoretisch; praktisch kann man, wenn man nur derbe klare Krystalle hat, die langsam reagieren, mit der genügenden Vorsicht rasch nachwaschen.

Digitized by Google

B. *Darstellung des Additionsproduktes, wenn G unbekannt.*

Dies ist der für präparative Zwecke allein wichtige Fall, abgesehen etwa davon, daß es sich um die Darstellung einer Additionsverbindung im großen Maßstab handelt, wo es sich lohnt, zur Ausarbeitung der vorteilhaftesten Methode G zu bestimmen.

a) Auch in diesem Falle wird man orientierende Löslichkeitsversuche mit den Komponenten vorausgehen lassen, um ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, in welchem A und B möglichst gleiche und nicht zu große Löslichkeiten besitzen. Findet man ein Lösungsmittel, was nach unserer Erfahrung recht häufig ist, in welchem der Quotient der molaren Löslichkeiten sich von 1 wenig unterscheidet, so kann man hoffen, daß G größer sein werde als dieser Quotient, daß also das Lösungsmittel das Additionsprodukt nicht „zersetzt", und man verfährt wie im Fall A. a). Man wird der Sicherheit halber möglichst gut ausgebildete Krystalle von C zu erhalten suchen, um sich durch das mikroskopische Bild von der Reinheit der Substanz überzeugen zu können.

b) Sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln die molaren Löslichkeiten der Komponenten so verschieden, daß die erste Methode nicht anwendbar ist, dann kann man in folgender Weise ganz sicher gehen. Man wählt der Zweckmäßigkeit halber — prinzipiell kann man jedes beliebige Lösungsmittel nehmen — ein Lösungsmittel, in welchem die molaren Löslichkeiten möglichst ähnlich sind, löst von der leichter löslichen Substanz — sie sei wieder B genannt — eine Menge, welche $\{B\} - \{A\}$ beträgt, zum Liter[1]) und verfährt im übrigen wie unter A. b) angegeben. Die Menge $\{B\} - \{A\}$ liegt, wie sofort ersichtlich, unter allen Umständen zwischen den Werten $\frac{\{B\}}{G} - \{A\}$ und $\{B\} - \frac{\{A\}}{G}$, entspricht also der Forderung, die an die Überschußlösung gestellt werden muß.

Will man sich die Mühe der Löslichkeitsbestimmung von A und B sparen, so benützt man folgendes Rezept:

Man sättigt ein gewisses Volum des Lösungsmittels bei

[1]) Selbstverständlich kann man auch eine kleinere Menge in dem entsprechend kleineren Volum lösen.

Digitized by Google

der Krystallisationstemperatur mit A, ein gleiches Volum mit B[1]), verdampft die eine der beiden Lösungen zur Trockne[2]), und gibt zu dem Rückstand die andere Lösung. Man erwärmt, um zu lösen, diese Lösung enthält dann mehr B als A und zwar beträgt der Überschuß von B über A in Molen auf den Liter $\{B\} - \{A\}$.

Je nach dem Wert von G und der Löslichkeit von C kommt diese Additionsverbindung beim Erkalten ohne weiteres heraus; ist dies nicht oder in nicht genügender Menge der Fall, so gibt man wiederum A und B in äquimolekularen Mengen zu und verfährt wie oben angegeben. Lösungsmittel zu verdunsten ist strengstens zu vermeiden, da dann die Überschußgrenze von B überschritten werden kann.

Die auf eine der angegebenen Weisen erhaltene Substanz ist, wenn $G > 1$, also wenn die Additionsverbindung überhaupt stabil ist, reines C ohne Beimengung von A und B; wenn aber $G < 1$ ist, erhält man ein Gemenge und zwar gleiche Moleküle von A und B. Das mikroskopische Bild wird, wenn man bei dem Versuch einigermaßen auf Züchtung größerer Krystalle geachtet und sich die Krystallform der Komponenten vorher betrachtet hat, stets einwandfrei die Entscheidung ermöglichen. Man erfährt also durch den Versuch sofort und einwandfrei, ob zwei Stoffe imstande sind, sich zu gleichen Molekülen zu einem Additionsprodukt zu vereinigen.[3])

Die Anstellung orientierender Löslichkeitsversuche mit den Komponenten ist zwar prinzipiell nicht nötig, da eine dissoziierende Verbindung, wenn überhaupt, so unter jedem Lösungsmittel bei geeigneter Zusammensetzung der Lösung stabil sein muß, aus den angegebenen Gründen empfiehlt es sich aber durchaus, die Löslichkeitsversuche anzustellen. Wir haben, wie im experimentellen Teil näher beschrieben wird, eine Reihe von Molekülverbindungen dargestellt und uns besonders für solche Beispiele interessiert, bei welchen frühere Autoren gewisse Schwierigkeiten fanden, ferner für solche, bei denen

---

[1]) B ist immer der leichter lösliche, A der schwerer lösliche Stoff.

[2]) Wenn A oder B flüchtig ist, verdampft man die Lösung mit der nicht flüchtigen Substanz.

[3]) Die Methode B. b) wird im Versuchsteil kurz als das „allgemeine Verfahren" bezeichnet werden.

Digitized by Google

die Existenz einer Molekülverbindung durch die thermische Analyse nachgewiesen war, wo aber angegeben war, daß sie auf präparativem Wege nicht erhältlich sei. Die rationelle Methode zur Darstellung solcher Additionsprodukte hat nie versagt.

Die thermische Analyse und die präparative Methode.

Es ist theoretisch unmöglich, daß eine dissoziierende Verbindung, die mit der Methode der thermischen Analyse als existierend nachgewiesen werden kann, nicht auch bei der betreffenden Temperatur unter einem *beliebigen* Lösungsmittel, welches die Komponenten in entsprechenden Konzentrationen enthält, stabil wäre, und da die beschriebene Methode jedes zufällige Mißlingen der präparativen Darstellung ausschließt, so gilt nicht mehr, was Kremann in dem Vorwort zu seiner „Restfeldtheorie der Valenz" schreibt: „Da die präparative Methode der Isolierung der Anlagerungsverbindungen wohl über die positive Existenz, nicht aber über die Nichtexistenz derselben Aufschluß zu geben vermag —". Wir haben einstweilen nur solche Verbindungen untersucht, bei welchen sich die Komponenten im Verhältnis 1:1 vereinigen und die Methodik dafür ausgearbeitet; es ist aber einleuchtend, daß sie mit entsprechender Abänderung auch auf die komplizierter gebauten Verbindungen ausgebaut werden kann. Solche Versuche sind im Gange. Die Methode der thermischen Analyse wird, wenn sie auch nicht mehr die *einzig* zuverlässige ist, stets ihren Wert beibehalten, um einen raschen Überblick über die aus 2 Komponenten allenfalls entstehenden Additionsverbindungen zu erhalten. Es ist aber die Frage zu stellen, ob nicht doch im Grunde die präparative Methode die allgemeinere ist und die Existenz von Verbindungen nachzuweisen gestattet, welche sich der thermischen Analyse entziehen. Das wird gewiß der Fall sein und zwar deshalb, weil die in Lösungen arbeitende präparative Methode von der Temperatur unabhängig ist, während die thermische Analyse an die Temperatur der Schmelze gebunden ist. Wenn also der Wert von G mit sinkender Temperatur zunimmt, wird der Fall vorkommen, daß bei einer Verbindung die Konstante G bei der Temperatur der Schmelze noch unter 1 liegt, bei niederer Temperatur aber > 1

Digitized by Google

wird. Kremann ist der Meinung, daß sich das Dissoziationsgleichgewicht bei niederer Temperatur im allgemeinen zugunsten der Verbindung verschiebt; Herr Jackel hat im hiesigen Institut den G-Wert für Anthracenpikrat, der bei 24,15° bei 2,32 liegt, bei 0° zu 3,2 gefunden. Es ist also wohl zu erwarten, daß die Fälle nicht so ganz selten sind, daß eine Additionsverbindung erst bei niederer Temperatur stabil wird. Freilich müßte dann eigentlich auch das Gemenge der festen Stoffe, sobald bei Erniedrigung der Temperatur die Umwandlungstemperatur erreicht ist, sich zu der Verbindung zusammenlagern, worauf auch Kremann hinwies. Bei der kaum überwindlichen Reaktionsträgheit, welche festen Stoffen, die nicht mit Lösungsmittel in Berührung sind, zu eigen ist, dürfte aber eine Umsetzung praktisch kaum zu erzielen sein.

Zersetzung von Pikraten durch Wasser.

Wenn man Anthracenpikrat oder irgendeine andere Additionsverbindung, die in Wasser praktisch unlöslich ist und von deren Komponenten die eine ebenfalls unlöslich ist, während die zweite sich in Wasser löst, mit Wasser bis zur Einstellung des Gleichgewichts in Berührung bringt, so wird die Additionsverbindung im allgemeinen zersetzt werden.

Denn der Quotient: $\frac{\text{Löslichkeit der leicht löslichen Komponente}}{\text{Löslichkeit der schwer löslichen Komponente}}$ ist in diesem Falle absonderlich groß, und wenn G nicht noch größer ist, muß die Zersetzung erfolgen. Bemißt man die Wassermenge so, daß neben der einen Komponente A (Anthracen) noch die Additionsverbindung am Boden liegt, so wird $S_B = \frac{1}{G}$. Da die Lösung in diesem Falle weder A noch C, sondern nur B enthält, ist die Analyse sehr einfach. Bei Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen genügt eine Titration der gesättigten Pikrinsäurelösung und eine Titration der verdünnteren Pikrinsäurelösung, welche mit dem Pikrat im Gleichgewicht steht, zu der Bestimmung. Nun ist aber die Pikrinsäure ein Elektrolyt, und so kommt für das Gleichgewicht nicht die durch Titration bestimmbare Gesamtmenge der Pikrinsäure, sondern nur der undissoziierte Teil derselben in Betracht, es ist:

$$G = \frac{\text{Konzentration der undissoziierten Pikrinsäure in gesättigter Lösung}}{\text{Konzentration der undissoziierten Pikrinsäure in der Gleichgewichtslösg.}}.$$

Digitized by Google

Wäre der Dissoziationsgrad der Pikrinsäure in der gesättigten Lösung und bei beliebigen Verdünnungen genau bekannt, so ließe sich G leicht berechnen. Leider sind aber bei der Pikrinsäure, die schon zu den stärkeren Elektrolyten gehört, die Werte des Dissoziationsgrades α nicht mit genügender Sicherheit ermittelt; und die Ungenauigkeit in den Quotienten von $1 - \alpha$ bei verschiedenen Verdünnungen wird so groß, daß die Berechnung von G auf dieser Grundlage wenig Bedeutung hat.

Wir haben trotzdem bei einigen Kohlenwasserstoffpikraten die Konzentration der wäßrigen Pikrinsäurelösung, welche mit denselben im Gleichgewicht steht, bestimmt. Die reziproken Werte der Sättigungsgrade dieser Lösungen, die wir mit G_W bezeichnen wollen, müssen notwendigerweise kleiner sein als die wahren Werte von G, und um so mehr, je weiter sie von 1 abliegen. Trotzdem sind die Zahlen von Bedeutung, da sie die *Reihenfolge* der Konstanten G richtig wiedergeben werden und uns so ein vorläufiges Bild von der relativen Stabilität der verschiedenen Kohlenwasserstoffpikrate geben. Wir haben folgende Werte für G_W gefunden[1]):

Benzol-pikrat 1,07, Fluoren-pikrat 1,64, Anthracen-pikrat 1,95 ($G = 2{,}34$), Inden-pikrat 3,39, Phenanthren-pikrat 6,43, Naphtalin-pikrat 7,93 ($G = 26{,}5$), Acenaphten-pikrat 8,17, α-Methyl-naphtalin-pikrat 8,32, β-Methyl-naphtalin-pikrat 10,1.

Kremann beurteilt die Stärke der „Restfelder" der Kohlenwasserstoffe in der Weise, daß er feststellt, ob diese mit verschiedenen Di- und Tri-nitroverbindungen zu Additionsverbindungen zusammentreten und kommt zu der Reihenfolge:

Fluoren, Benzol, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Naphtalin, welche von unseren, auf quantitativen Messungen beruhenden Resultaten wenigstens nicht allzusehr abweicht.

Auf die Frage, inwiefern man aus der Stabilität im festen Zustand auf die Stärke von Restfeldern schließen kann, kommen wir im nächsten Abschnitt zurück; eine andere Frage, ob man dieselbe Abstufung in der Größe der Stabilität (G-Wert) finden

---

[1]) Erst nach Abschluß dieser Untersuchung wurden wir auf die Arbeit von Broensted, Ph. Ch. 78, 284 (1912) aufmerksam, welcher das Gleichgewicht: Naphtalin + Pikrinsäure $\rightleftarrows$ Naphtalin-pikrat bei Gegenwart von Wasser bereits untersucht und auf elektrometrischem Wege und auch durch Messung der Löslichkeiten zur Bestimmung der Affinität des Naphtalinpikrates in festem Zustand benützt hat.

Digitized by Google

wird, wenn man eine Reihe von Kohlenwasserstoffen einmal mit Pikrinsäure, dann mit Trinitrobenzol oder einer anderen Nitroverbindung kombiniert, bedarf erst der experimentellen Prüfung, eine ziemlich weitgehende Parallelität ist sicher zu erwarten.

Die physikalische Bedeutung von G, K und K'.

Das Studium der Molekülverbindungen verdankt sein Interesse dem Umstande, daß es uns über die Teilvalenzen (Restvalenzen, Nebenvalenzen, Streufelder, Restfelder oder wie man sie sonst nennen mag) belehrt, welche in den „gesättigten" Molekülen wirksam sind und sich in der Bildung von Additionsverbindungen äußern.

Es ist die Frage zu stellen, ob etwa die Konstante G das Maß für die Größe dieser Teilvalenzen ist. Was wir zu diesem Ziele kennen müßten, ist die Affinität, d. i. die Arbeit, welche im Maximum geleistet werden kann, wenn *freie* Moleküle, also Moleküle im Gaszustand zu Additionsverbindungen, die ebenfalls Gasmoleküle sind, zusammentreten. Diese Affinität ist eine Funktion der Gleichgewichtskonstante im Gasraum: $K' = \frac{[C]}{[A][B]}$ [1] und zwar ist bekanntlich die Arbeit $A_{Gas} = RT \ln K'$.

Was aber durch G gemessen wird, ist die Stabilität der Additionsverbindung *im krystallisierten Zustand*: die Arbeit, welche geleistet wird, wenn 1 Mol krystallisiertes A mit einem Mol krystallisiertem B zu einem Mol krystallisiertem C zusammentritt, ist gegeben durch den Ausdruck: $A_{kr.} = RT \ln G$.

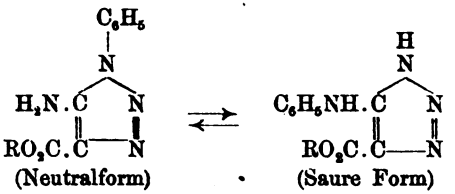
Dabei müssen offenbar die Kräfte, welche die Moleküle A und diejenigen, welche die Moleküle B im Krystallgitter zusammenhalten, überwunden werden, und anderseits wird Arbeit geleistet durch die Kräfte, welche bei der Bildung des Krystallgitters von C wirksam sind. Diese Krystallgitterkräfte kommen also zu den uns eigentlich interessierenden chemischen Kräften, welche die Moleküle A und B miteinander verknüpfen, dazu. Deshalb ist die Konstante G, sei es bei monomolekularen Reaktionen, sei es bei bimolekularen Reaktionen, nicht streng das Maß für die rein chemischen Affinitäten. Man kann meinen, daß die Krystallgitterkräfte im Vergleich zu der chemischen

[1] $[A]$, $[B]$, $[C]$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen im Gasraum.

Digitized by Google

Affinität unbedeutend sein werden und im allgemeinen trifft es ganz gewiß zu, daß große Stabilität der krystallisierten Phase durch starke *chemische* Affinitäten bedingt ist. Es gibt aber doch Fälle, und sie sind vielleicht nicht selten, die man nur durch die Annahme verstehen kann, daß Krystallgitterkräfte das Übergewicht über die chemischen Kräfte erlangen können. Zwei Beispiele, je einer monomolekularen und einer bimolekularen Reaktion sollen dies deutlich machen.

Bei der von Dimroth und Schneider[1]) studierten Gleichgewichtsisomerie des *1-Phenyl-5-amino-triazol-carbonsäureesters* und des *5-Anilino-triazol-carbonsäureesters*:



wurde der Methyl- und Äthyl-ester untersucht. Man kann bestimmt voraussetzen, daß der Wechsel dieser Alkylreste in der an der Umlagerung gar nicht beteiligten Estergruppe ohne erheblichen Belang für die das Gefüge der Moleküle bewirkenden Valenzkräfte ist, und im homogenen Gleichgewicht in Lösung ist auch der Wert der Gleichgewichtskonstante K, die in fünf verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurde, beim Methyl- und Äthylester fast identisch. Dagegen ist die Stabilität im festen Zustand ganz verschieden; beim Äthylester ist $G = 2{,}2$, die saure Form ist stabil, beim Methylester aber ist $G = 0{,}34$, die neutrale Form ist stabil. Es kann wohl nicht anders sein, als daß diese Umkehrung der Stabilität der krystallisierten Phase durch die Überlagerung der — uns bei solchen Molekülen noch ganz unbekannten — Krystallgitterkräfte über die schwachen chemischen Affinitätsunterschiede der Isomeren verursacht wird.

Für bimolekulare Reaktionen würde man wohl beim Studium der Literatur eine Reihe analoger Fälle finden können — nur daß hier vorläufig keine G-Werte bekannt sind —; wir wollen nur ein Beispiel erwähnen. Pfeiffer[2]) hat beobachtet,

[1]) A. 377, 140 (1910). [2]) Z. a. Ch. 87, 345 (1914).

Digitized by Google

daß der Bernsteinsäure-*dimethyl*-ester sich mit Zinntetrabromid zu einer krystallisierten Verbindung $SnBr_4.(CH_2.CO_2CH_3)_2$ verbindet, während aus der Lösung des Bernsteinsäure*diäthyl*esters freies Zinntetrabromid auskrystallisiert. Auch in diesem Falle sind es gewiß nicht Unterschiede der Teilvalenzen, sondern der Krystallgitterkräfte, die es bedingen, daß nur die eine Verbindung in festem Zustand stabil ist.

Je mehr die Chemiker sich für solch feinere Affinitätskräfte, wie sie bei labilen Isomerien und bei Molekülverbindungen walten, interessieren, desto mehr wird sich geltend machen, daß das Vorkommen und die Stabilität im krystallisierten Zustand nicht das allein Maßgebende für die Existenz und die chemische Festigkeit der Stoffe ist.

So ist jedenfalls eine gewisse Zurückhaltung geboten, wenn man die chemischen Teilvalenzen, welche die Komponenten in den Molekülverbindungen zusammenhalten, aus der Stabilität im krystallisierten Zustand beurteilen will; und Kremann, der seine „Restfeldtheorie der Valenz" neben einiger Berücksichtigung der Dissoziation im Schmelzfluß ganz auf die Existenz oder Nichtexistenz von festen Additionsverbindungen aufbaut, fußt nicht auf sicherem Boden.

Wir glauben, die Bedeutung der Stabilitätskonstante G nicht zu beeinträchtigen, wenn wir dieselbe, wie es hier geschehen ist, kritisch beurteilen.

Es wird weiter die Frage aufzuwerfen sein, ob man aus der Konstante K des Gleichgewichtes in homogener Lösung ein weniger gestörtes Bild der chemischen Valenzkräfte erhält. K ist mit der für diese maßgebenden Konstanten K' (Gleichgewicht im Dampf) durch die Verteilungskoeffizienten verknüpft, und man kann deshalb von vornherein nicht sagen, ob man Vergleichbares zusammenstellt, wenn man Gleichgewichtskonstanten mono- oder bimolekularer Reaktionen in einem und demselben Lösungsmittel miteinander vergleicht.

Wohl ohne diese kritischen Überlegungen anzustellen, hat K. H. Meyer[1]), von einem guten chemischen Gefühl geleitet, den Einfluß, welchen substituierende Gruppen auf das Keto-Enol-Gleichgewicht ausüben, durch Messung der Gleichgewichts-

[1]) B. 45, 2843 (1912); 47, 826 (1914); vgl. auch Dieckmann, B. 55, 2470 (1922).

Digitized by Google

konstanten studiert. Er konnte zeigen, daß die K-Werte, welche man erhält, wenn man eine Serie von Keto-Enolen einmal in einem, dann in einem anderen Lösungsmittel untersucht, recht annähernd proportional sind, durch einen Faktor unterschieden, der für die Lösungsmittel charakteristisch ist, aber für verschieden substituierte Keto-Enole seinen Wert behält.[1]) Dadurch ist empirisch gezeigt, daß die Bestimmung von K tatsächlich wesentliches über die wahren chemischen Affinitäten aussagt.

So wird auch wohl — mit gewissen Einschränkungen — die Untersuchung von Gleichgewichten der Molekülverbindungen in homogener Lösung für die Frage der Teilvalenzen wertvoll sein, leider besitzen wir für die dazu nötigen Messungen der Konzentration der ungespaltenen Molekülverbindungen einstweilen nur die auch von mir benützte Methode von Behrend, die auf Löslichkeitsbestimmungen begründet ist.

Die „dissoziierende Kraft" der Lösungsmittel.

Die „dissoziierende Kraft" der Lösungsmittel bei der Spaltung einer dissoziierenden Verbindung ist nach Gleichung I, S. 68, da G für alle Lösungsmittel gleich bleibt, zahlenmäßig gegeben durch das Verhältnis der Löslichkeiten: $\frac{\{C\}}{\{A\}\{B\}}$. Je leichter die Spaltprodukte, je schwerer das Additionsprodukt löslich ist, desto größer ist die Dissoziationskonstante.

Ein Zusammenhang zwischen dieser „dissoziierenden Kraft" des Lösungsmittels und dessen *Dielektrizitätskonstante* ist bei solchen „Solvolysen"[2]) von *Nichtelektrolyten* gewiß nicht zu erwarten, denn die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten ist abhängig sowohl von den spezifischen chemischen Eigenschaften des lösenden wie des gelösten Stoffes und nicht einseitig von einer physikalischen Konstante nur des Lösungsmittels. Auch bei der Spaltung *assoziierter* Nichtelektrolyte dürfte die oft ge-

[1]) Ich habe früher schon angedeutet [A. 399, 96 (1913)], daß die von K. H. Meyer gefundenen Beziehungen auf gewisse Zusammenhänge zwischen Konstitution und Löslichkeit schließen lassen und ich hoffe, diese Frage durch experimentelle Untersuchung fördern zu können.

[2]) Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten, Dresden, Leipzig, 1923, S. 37.

Digitized by Google

machte Annahme, daß sie durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedingt sei, schwerlich standhalten. Für die Bildung eines Bimeren C aus den einfachen Molekülen A gilt die Gleichung:

$$K = \frac{[C]}{[A]^2} = \frac{\{C\}}{\{A\}^2} G$$

und das Maßgebende für die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels ist die — in diesem Falle allerdings nicht bestimmbare — Löslichkeit des einfachen und des Doppelmoleküls. Eine durchgehende Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante wird da wohl schwerlich bestehen. Anders ist es mit der dissoziierenden Kraft von Lösungsmitteln bei Elektrolyten, wo ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante physikalischen Sinn hat.[1]) Man hat dies wohl bisher nicht genügend scharf auseinander gehalten.

Man könnte allerdings aus der Tabelle der Gleichgewichtskonstanten des Anthracenpikrates (S. 70) eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante leicht konstruieren. Die Konstante K nimmt zu, ihr reziproker Wert $\frac{[A][B]}{[C]}$ nimmt ab, wenn die Dielektrizitätskonstante abnimmt; Unstimmigkeiten, wie sie beim Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff auftreten, pflegt man beim Aufsuchen solcher Beziehungen wohl in irgendwelcher Weise zu entschuldigen. Nun sieht man in diesem Falle genau, wie der Gang der Konstante K zustande kommt; man erkennt aus der Tabelle der Löslichkeiten (S. 94 im experimentellen Teil), daß dieser Gang dadurch bedingt ist, daß die Löslichkeit des Elektrolyten Pikrinsäure $\{P\}$ in der Reihe vom Alkohol zum Tetrachlorkohlenstoff stark abnimmt, während der Quotient

$$\frac{\{AP\}}{\{A\}} = \frac{\text{Löslichkeit Anthracenpikrat}}{\text{Löslichkeit Anthracen}}$$

nicht so stark variiert, daß er diese Beziehung störte. Beziehungen zwischen Löslichkeit und Dielektrizitätskonstante fehlen bei Anthracen und Anthracenpikrat völlig, bei der Pikrinsäure nimmt die Löslichkeit mit steigender Dielektrizitätskonstante zu[2]) — mit der besagten Ausnahme bei Ligroin und

---

[1]) Nernst, Ph. Ch. 13, 531 (1894); Krüger, Z. El. 17, 453 (1911).

[2]) Die von Walden (Molekulargrößen von Elektrolyten. Dresden 1923) und von Krüger (Z. El. 17, 453 (1911) für Elektrolyte postulierte Beziehung $\frac{\text{D.-K}^2}{\text{Löslichkeit}} = \text{konst.}$ besteht aber keineswegs.

Digitized by Google

Tetrachlorkohlenstoff —, und dies gibt hier den Ausschlag für das also recht zufällige Zusammengehen von K und der Dielektrizitätskonstante.

Es sind, um dies klar zu legen, Versuche im Gange, die G- und K-Werte der Molekülverbindungen eines Nichtelektrolyten, des Trinitrobenzols, in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen.

Es würde wohl wünschenswert sein, wenn in physikalisch-chemischen und chemischen Lehrbüchern bei dem Kapitel Lösungen die physikalischen und die chemischen Wirkungen der Lösungsmittel scharf auseinander gehalten würden: unter *physikalischer Wirkung* des Lösungsmittels ist diejenige Wirkung zu verstehen, bei der das Lösungsmittel *ganz unspezifisch* nur als Raum, in welchem sich das Gelöste ausbreitet, in Betracht kommt; sie ist maßgebend für die Eigenschaften der Lösungen, die nur von der Größe dieses Raumes, also von der Molekularkonzentration abhängen — osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw —. Die *chemischen Wirkungen* der Lösungsmittel sind *spezifischer Art*, abhängig von einer Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösendem, von einem Zueinanderpassen, einer spezifischen Affinität zwischen beiden. *Die grundlegende chemische Wirkung der Lösungsmittel ist die Löslichkeit der Stoffe*, von welcher alle anderen chemischen Wirkungen der Lösungsmittel[1]) — Gleichgewichtsverschiebungen bei Isomeren und bei Dissoziationen, einschließlich der elektrolytischen, „Zersetzung" durch Lösungsmittel — zahlenmäßig abhängig sind.

Man kann einwenden, daß spezifische Löslichkeit, welche die Grundlage der chemischen Wirkung bilde, selbst etwas Unklares sei, da man sie nicht aus anderen Eigenschaften der Stoffe ableiten könne. Dies ist gewiß richtig, es ist aber vielleicht gerade deshalb wünschenswert, dies so vernachlässigte Problem, das nur für Elektrolyte neuerdings bearbeitet wird, als etwas für die Forschung Wichtiges herauszustellen.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Molekülverbindungen.

Es wurde eingangs erwähnt, daß zur Erforschung des Einflusses der Lösungsmittel auf das Gleichgewicht bimoleku-

[1]) Abgesehen von den katalytischen, die wir noch nicht verstehen.

Digitized by Google

larer Reaktionen zunächst das Studium der Molekülverbindungen vom Typus des Anthracenpikrates ausgewählt wurde, weil sie sich aus den Komponenten *momentan* bilden. Man kann aus der Literatur den Eindruck gewinnen, daß auch die Bildung solcher Molekülverbindungen notwendig Zeit brauche, denn man findet häufig Vorschriften, nach welchen zur Darstellung derselben längere Zeit auf höhere Temperatur zu erhitzen ist. So wird z. B. bei der Darstellung von Molekülverbindungen aus *Phenolen* und *Aminen* oft in dieser Weise gearbeitet; zur Darstellung einer Molekülverbindung aus *Tetranitro-diphenylessigester* und *Anilin* schreiben Werner und Summerer[1]) gar vor, man solle die Komponenten 1 Stunde auf 120—130° erhitzen, 24 Stunden stehen lassen, dann mit Alkohol versetzen. So gewinnt man den Eindruck, daß dies eine ganz träge verlaufende Reaktion sei. Kremann spricht in seinem kürzlich erschienenen Buch: Die Restfeldtheorie der Valenz[2]) und in seinen experimentellen Arbeiten vielfach von der Reaktionsträgheit bei der Bildung von Molekülverbindungen; so hebt er — S. 44 — die Bildung von *Acenaphtenpikrat* aus den Komponenten als besonders träge verlaufende Reaktion hervor und vergleicht sie mit der Bildung von SO_2Cl_2 aus SO_2 und Cl_2.

Man kann sich durch Reagenzglasversuche sofort überzeugen, daß alle diese Reaktionen auch bei beliebig niederer Temperatur so schnell verlaufen, als man die Lösungen mischen kann; dies ist leicht zu beobachten, wenn die Komponenten hell sind, das Additionsprodukt aber farbig; die Verbindung aus Tetranitrodiphenyl-essigester mit Anilin und das Acenaphten-pikrat sind dafür gute Beispiele. Wo Krystallisation in Frage kommt, kann man diese durch Impfen und Rühren beschleunigen; man darf nicht, wie dies Kremann tut, die Geschwindigkeit des *Krystallisationsvorganges* mit *chemischer Reaktionsgeschwindigkeit* verwechseln.

Eine schärfere Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes wäre sehr notwendig, da es doch für die Beurteilung eines chemischen Vorganges etwas sehr Wesentliches ist, ob er Zeit braucht oder momentan verläuft.

Die Tatsache, daß eine Reaktion Zeit braucht, kann man

---

[1]) B. 39, 1294 (1906). [2]) Stuttgart 1923.

Digitized by Google

kaum anders verstehen, als daß die Moleküle in einem, mehr oder weniger selten vorkommenden, besonderen Zustand sein müssen, wenn ihr Zusammenstoß zum chemischen Umsatz führen soll; oder, vom energetischen Gesichtspunkt aus betrachtet, daß sie zu diesem Ziele ein gewisses Quantum Energie aufgenommen haben müssen. Bei momentanen Reaktionen aber erfolgt der Umsatz bei jedem oder fast jedem Zusammenstoß, ohne daß eine besondere Zustandsänderung, ein Umgruppieren im Molekül, eine Energieaufnahme vorausgehen muß.[1]) Die bloße Aneinanderlagerung zweier Moleküle zu einer Additionsverbindung gehört hierher.

Ich möchte in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, wie bedeutungsvoll es ist, daß das Gleichgewicht zwischen *Radikalen* und den aus ihnen gebildeten bimeren Molekülen, z. B. zwischen Triphenylmethyl und Hexaphenyläthan, und noch viel mehr bei den Sauerstoffradikalen Goldschmidt's[2]) sich *nicht momentan* einstellt. Ich schließe daraus, daß ein Radikal nicht eigentlich über „freie" Valenzen verfügt, nicht einem *freien Atom* vergleichbar ist, sondern daß diese Valenzen doch auf irgendwelche Weise im Molekül verankert sind, so daß erst eine gewisse unter Energieaufnahme erfolgende Umgruppierung den Eintritt der Reaktion ermöglicht. Räumlich könnte man sich das etwa so denken, daß im Normalzustand der Triphenylmethyl-moleküle die Phenylgruppen mit dem Zentralkohlenstoffatom in einer Ebene liegen, daß aber zum Hexaphenyläthan nur solche Moleküle zusammentreten können, in denen das Gebilde Pyramidenform angenommen hat.

Versuche.

Bestimmung der Konstante *G* bei Anthracen-pikrat.

Die *Ausgangsmaterialien*, käufliches Anthracen und Pikrinsäure, wurden aus Eisessig, bzw. aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, bis die Löslichkeit sich nicht mehr änderte, wenn man Proben der Substanzen mehrfach mit erneuten Mengen Lösungsmittel auszog.

Die *Lösungsmittel*, Alkohol, Chloroform, Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, waren nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: Sie durften

[1]) Wenn auch zwischen momentanen Vorgängen und Zeitreaktionen alle Übergangsstufen bestehen werden, ist es doch richtig, diese zwei Typen auseinander zu halten.

[2]) B. 55, 3197 (1922).

Digitized by Google

nicht selbst mit Pikrinsäure eine isolierbare Molekülverbindung geben und sie durften kein allzu großes Lösungsvermögen für die Ausgangsstoffe haben. Im ersteren Fall tritt eine interessante Komplikation ein, auf welche wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen; im zweiten Fall sind in der gesättigten Lösung die Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen zu groß. Reinigung des Alkohols geschah durch Destillation über Kalk, der verwendete Alkohol hatte das spezifische Gewicht 0,7860 bei 25°, vollkommene Wasserfreiheit war unwesentlich; Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin wurden mit Chlorcalcium, der Äther mit Natrium getrocknet und destilliert. Das Ligroin hatte den Siedepunkt 82—97°.

Jedes Lösungsmittel wurde in einer Menge vorbereitet, daß es für die ganze Versuchsreihe ausreichte.

Zu den Löslichkeitsbestimmungen wurden die Substanzen mit dem Lösungsmittel in einer Flasche mit engem, ansetzbaren Hals eingeschmolzen, im elektrisch heizbaren Thermostaten so lange geschüttelt (nicht rotiert, da dies zu unwirksam), bis das Gleichgewicht erreicht war. Vergleichsversuche ergaben, daß schon nach 5 Stunden die Konzentration konstant blieb; es wurde aber stets mindestens 16 Stunden geschüttelt. Die Proben, je nach der Löslichkeit 25 oder 50 ccm, wurden mit der Pipette mit Filterhütchen entnommen, im Wägeglas die Flüssigkeit bei mäßig erhöhter Temperatur durch einen Luftpropeller verdunstet, der Rückstand $^1/_2$—1 Stunde im Dampftrockenschrank getrocknet. Kontrollversuche hatten die Zuverlässigkeit des Verfahrens ergeben. Die Trennung von Anthracen und Pikrinsäure wurde nach Behrend[1]) ausgeführt, durch Digerieren mit verdünnter Sodalösung bei 60° wurde die Pikrinsäure herausgelöst, der Rückstand im Goochtiegel gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Pikrinsäure ergab sich aus der Gewichtsdifferenz. Alle Konzentrationen wurden auf Mol im Liter umgerechnet.[2])

Die Konzentration der *freien* — nicht an Anthracen gebundenen — Pikrinsäure in einer Lösung, bei welcher Anthracen und Anthracenpikrat gleichzeitig Bodenkörper sind, ergibt sich nach Behrend in folgender Weise: Man bestimmt die Konzentration des Gesamtanthracens und der Gesamtpikrinsäure wie angegeben, zieht von der Gesamtanthracen-

[1]) Ph. Ch. 15, 183 (1894).

[2]) Bei den Werten von G, nicht aber von K, fallen alle Maßeinheiten heraus.

Digitized by Google

konzentration die in einem besonderen Versuche bestimmte Löslichkeit des Anthracens $\{A\}$ ab; die Differenz ergibt die Konzentration, also die Löslichkeit des Antracenpikrates $\{AP\}$. Diese von der Gesamtkonzentration der Pikrinsäure abgezogen, gibt die Konzentration der freien Pikrinsäure $[P]$ (alles in Mol im Liter).

Also: $[P]$ = Gesamt P — (Gesamt A — $\{A\}$).

Analog erhält man aus der Lösung, bei welcher Pikrinsäure und Anthracenpikrat gleichzeitig Bodenkörper sind, die Konzentration des freien (ungebundenen) Anthracens als:

$[A]$ = Gesamt A — (Gesamt P — $\{P\}$).

Die Werte: Gesamt $A - \{A\}$ und Gesamt $P - \{P\}$ aus den beiden Versuchsreihen stellen beide die Löslichkeit des Anthracenpikrates dar und sollten identisch sein.

G bestimmt man als Quotienten $\{P\}/[P]$ des einen und $\{A\}/[A]$ des anderen Versuches.

K, die Konstante des Massenwirkungsgesetzes $= \frac{[AP]}{[A][P]}$, oder, was auf dasselbe hinauskommt $= G\,\frac{\{AP\}}{\{A\}\{P\}}$, wurde nach der letzteren Formel unter Einsetzung des Mittelwertes für G und des Mittelwertes für $\{AP\}$ berechnet.

Fehlerquellen: Ein gewisser Mangel der Methode liegt darin, daß man die G-Werte als Quotienten von Differenzen bekommt, und in den Fällen, in welchen man infolge großer Löslichkeitsunterschiede kleine Differenzen großer Zahlen bekommt, sind diese natürlich weniger genau; eine zweite Fehlerquelle liegt darin, daß angenommen wird, daß die Löslichkeit des Anthracenpikrates weder durch mitgelöstes Anthracen, noch durch Pikrinsäure beeinflußt wird; diese Annahme wird bei größeren Löslichkeiten nicht mehr gelten. Beim Anthracenpikrat kommen diese Fehlerquellen wesentlich nur in Chloroformlösung und in Alkohollösung in Frage; in ersterem Lösungsmittel beträgt die Löslichkeit des Anthracens 0,1303 Mole, die der Pikrinsäure 0,1493 Mole; in Alkohol ist die Löslichkeit des Anthracens 0,084, die der Pikrinsäure aber 0,2417 Mole, die G-Werte in Chloroform fallen deshalb etwas aus der Reihe, bei Alkohol bestehen gegen die Bestimmung, bei welcher Anthracen neben Anthracenpikrat Bodenkörper war, keine Bedenken, dagegen kann der zweite Wert, wie ganz allgemein solche Bestimmun-

Digitized by Google

gen, bei denen ein leicht löslicher Stoff neben dem Additionsprodukt Bodenkörper ist, nicht als brauchbar gelten. Bei Stoffen mit größerer Löslichkeit, als es die des Anthracens und der Pikrinsäure sind, wird man auf so gut übereinstimmende Zahlen nicht rechnen können.

Die in folgender Tabelle mitgeteilten Zahlen sind stets Mittelwerte mehrerer Bestimmungen.

Anthracen + Pikrinsäure ⇌ Arthracenpikrat.

Temp. 24,15 ± 0,03°.

		Alkohol	Chloroform	Äther	Ligroin	Tetrachlorkohlenstoff
	$\{A\}$	0,0084	0,1303	0,0310	0,0284	0,0489
	$\{P\}$	0,2417	0,1493	0,0633	0,0127	0,0063
Bodenkörper $AP + A$	Gesamt A	0,0131	0,1754	0,0361	0,0248	0,0515
	„ P	0,1097	0,1055	0,0326	0,0072	0,0056
	$\{AP\}$	0,0047	0,0451	0,0051	0,0014	0,0026
	$[P]$	0,1050	0,0604	0,0275	0,0058	0,0030
Bodenkörper $AP + P$	Gesamt A	0,0071	0,1034	0,0189	0,0117	0,0247
	„ P	0,2467	0,2030	0,0692	0,0142	0,0092
	$\{AP\}$	0,0050	0,0537	0,0059	0,0015	0,0029
	$[A]$	0,0021	0,0497	0,0130	0,0102	0,0218
	G_A	2,30	2,47	2,30	2,19	2,10
	G_P	—	2,62	2,38	2,29	2,24
	K	5,3	6,4	6,6	10,9	21,1

„Zersetzung" von Molekülverbindungen durch Lösungsmittel.

Beim Anthracenpikrat ist die Farbe der Verbindung von der Farbe der Komponenten so verschieden, daß man ohne weiteres sieht, ob sich beim Zutropfen von Lösungsmittel und nach einigem Zuwarten — Gleichgewicht zwischen Krystallen und Lösung stellt sich oft sehr träge ein — fremde Krystalle beimischen, und man braucht nur so viel Lösungsmittel zuzugeben, bis alle Pikratkrystalle aufgebraucht sind, und den Rückstand zu untersuchen. Nicht immer ist dies so bequem zu sehen, und man stellt die Prüfung, ob eine Molekülverbindung durch das Lösungsmittel „zersetzt" wird, am besten in der Weise an, daß man das genau äquimolekulare Gemisch der Komponenten bei wenig erhöhter Temperatur in so viel Lösungs-

Digitized by Google

mittel löst, daß beim Erkalten auf die Krystallisationstemperatur nur einige wenige möglichst gut ausgebildete Krystalle herauskommen. Übersättigung und Bildung metastabiler Krystalle muß dabei ausgeschlossen sein. Diese Krystalle sind dann entweder die reine Molekülverbindung oder eine der Komponenten. Wenn nicht schon die mikroskopische Prüfung darüber entscheidet, saugt man ab, wäscht mit dem gleichen Lösungsmittel nach — das Waschen ist in diesem Fall nicht nur gestattet, sondern notwendig — und prüft mit geeigneten Reagenzien. Sind die ersten Krystalle die Molekülverbindung, dann ist man sicher, daß sie durch das Lösungsmittel nicht zersetzt wird.

Bestimmung von G_W bei einigen Kohlenwasserstoffpikraten.

Die Umsetzung des Anthracenpikrates mit Wasser geht ziemlich rasch vonstatten, wir haben uns überzeugt, daß bei 16-stündigem Schütteln mit Wasser von 24,15° im Thermostaten das Gleichgewicht erreicht ist. Die Umkehrung der Reaktion aber, die Bildung des Anthracenpikrates aus Anthracen und Pikrinsäure geht außerordentlich träge.[1]) Sie geht natürlich überhaupt nur vor sich mit einer Pikrinsäurelösung, deren Sättigungsgrad größer ist als $1/G$. Auch wenn man ganz fein verteiltes Anthracen verwendet, wie man es durch Fällen der Acetonlösung mit Wasser erhält, und gesättigte Pikrinsäure, muß man lange schütteln, ehe man an der Rotfärbung des Bodenkörpers den Beginn der Reaktion bemerkt, und selbst nach mehrtägigem Schütteln ist das Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Wir gingen deshalb bei allen Versuchen von der reinen Additionsverbindung aus und übergossen sie mit kohlensäurefreiem Wasser in solcher Menge, daß am Ende der Reaktion noch reichlich Additionsverbindung vorhanden war. Das Wasser muß dabei kälter sein als die Temperatur im Thermostaten, da bei höherer Temperatur eine Überschreitung

[1]) Um Irrtümer zu vermeiden, sei ausdrücklich gesagt, daß es sich nicht um Trägheit der *chemischen* Umsetzung, sondern der im heterogenen System erfolgenden *physikalischen* Vorgänge handelt. Die außerordentliche Schwerlöslichkeit des Anthracens ist der Grund der Langsamkeit der Umsetzung.

Digitized by Google

des Gleichgewichtes zu befürchten ist, die erst in sehr langer Zeit rückgängig würde. Die Flaschen wurden zugeschmolzen, im Thermostaten geschüttelt, von Zeit zu Zeit je 50 ccm herausgenommen und mit $^n/_{10}$-Barytwasser titriert. Alle Versuchsresultate sind Mittelwerte aus 3—5 unter sich gut übereinstimmenden Messungen.

Es verbrauchten je 50 ccm der mit einigen Pikraten im Gleichgewicht stehenden wäßrigen Pikrinsäurelösungen folgende Mengen $^n/_{10}$-Barytwasser:

Benzolpikrat 26,00, Fluorenpikrat 16,52, Anthracenpikrat 14,24, Indenpikrat 8,18, Phenanthrenpikrat 4,31, Naphtalinpikrat 3,50, Acenaphtenpikrat 3,40, α-Methyl-naphtalinpikrat 3,34, β-Methylnaphtalinpikrat 2,75.

50 ccm der bei der gleichen Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung verbrauchten 27,75 ccm Barytwasser.

Durch Division ergeben sich die im theoretischen Teil mitgeteilten Werte von G_W.

Darstellung von Molekülverbindungen.

Zunächst wurde geprüft, ob Anthracenpikrat, das durch Alkohol unter Abscheidung von Anthracen zersetzt wird, keine Zersetzung erleidet, wenn es mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung in Berührung ist, deren Konzentration zwischen $\{P\}/G - \{A\}$ und $\{P\} - \{A\}/G$ liegt. Da bei 24,15° $\{P\} = 0{,}2417$, $\{A\} = 0{,}0084$ und $G = 2{,}32$, sind die Grenzwerte 0,098 und 0,234 Mol Pikrinsäure im Liter. Es wurde eine alkoholische Pikrinsäurelösung hergestellt, welche 0,15 Mol im Liter enthielt.

Digeriert man Anthracenpikrat mit dieser Lösung, so bleiben bis zu den letzten Krystallen die roten Nadeln des Pikrates alleiniger Bodenkörper, und wenn man anderseits in der erwärmten Pikrinsäurelösung der angegebenen Konzentration äquimolekulare Mengen Anthracen und Pikrinsäure in solcher Menge löst, daß beim Abkühlen im Thermostaten nur wenige Krystalle herauskommen, so sind diese reines Anthracenpikrat.

Am bequemsten stellt man Anthracenpikrat aus Chloroformlösung dar, aus der es sich unzersetzt umkrystallisieren läßt.

Zur Ermittlung der zweckmäßigsten Methode zur Darstellung einer Additionsverbindung, deren G-Wert *nicht* bekannt ist, stellt man orientierende Löslichkeitsversuche mit den Komponenten in der ganz einfachen und gar nicht zeitraubenden

Digitized by Google

Weise an, daß man eine gewogene Menge Substanz in einem graduierten Reagenzglas mit dem Lösungsmittel erwärmt und durch einige Proben die Menge Lösungsmittel ausprobiert, die man braucht, damit beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nur einige wenige Kryställchen herauskommen. Die im folgenden mitgeteilten Zahlen sind auf 0,1 g umgerechnet, sie machen keinen Anspruch auf Genauigkeit, reichen aber für unseren Zweck aus.

Naphtalin-pikrat.

Die orientierenden Löslichkeitsversuche ergaben, daß zur Lösung von je 0,1 g Substanz annähernd erforderlich sind:

ccm	Alkohol	Chloroform	Äther	Ligroin	Tetrachlorkohlenstoff
Pikrinsäure:	1,8	3	7	35	70
Naphtalin:	1,5	0,5	1	1,5	w. a. 0,5
$\frac{\{\text{Naphtalin}\}}{\{\text{Pikrinsäure}\}}$ etwa	2,2	10,8	12,5	42	> 250

Am günstigsten ist also Alkohol, und der Versuch zeigt sofort, daß Naphtalinpikrat aus Alkohol unverändert umkrystallisiert werden kann. Krystallisation der äquivalenten Mengen der Komponenten aus Alkohol ist auch die bequemste Darstellungsmethode. Sie wird auch schon von Fritsche[1]) angegeben.

Naphtalinpikrat ist außerdem noch unverändert umkrystallisierbar aus Chloroform und Äther, wird dagegen unter Abscheidung von Pikrinsäure zersetzt von Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Daraus kann man den Wert von G abschätzen, denn da eine Additionsverbindung nur aus einem Lösungsmittel unzersetzt krystallisiert, in welchem

$$G > \frac{\text{Löslichkeit der leichter löslichen Komponente}}{\text{Löslichkeit der schwerer löslichen Komponente}},$$

so muß für Naphtalinpikrat $G > 12{,}5$, aber < 42 sein.

Noch auf andere Art kann man G abschätzen: Wenn beim Zusammengießen gleicher Volumina gesättigter Lösungen der Komponenten das Additionsprodukt ausfällt, so muß $G > 4$

[1]) J. 1857, 456.

Digitized by Google

sein, denn in der Mischung muß, da doch ein Teil zur Bildung des ausfallenden und des gelöst bleibenden Additionsproduktes verbraucht wird, der Sättigungsgrad für jede der Komponenten gleich groß, und zwar $< {}^1/_2$ werden, also $S_A = S_B < {}^1/_2$, S_C ist, da ja C ausfällt $= 1$ und da $G = \frac{S_C}{S_A\, S_B}$, so muß $G > 4$ sein.

Verdünnt man 1 Volum der gesättigten Lösung der einen Komponente mit dem gleichen Volum Lösungsmittel, gibt dazu 1 Volum der gesättigten Lösung der zweiten Komponente, so ist, wenn eine Fällung des Additionsproduktes erfolgt, $G > 9$. Bekommt man noch eine Fällung, wenn man gleiche Volumina der auf die Hälfte verdünnten gesättigten Lösungen zusammengießt, so folgt, daß $G > 16$ usw.

Es sei betont, daß man die Schlußfolgerung nicht umkehren darf. Wenn beim Zusammengießen gleicher Volumina der gesättigten Lösungen kein Additionsprodukt ausfällt, so folgt daraus *nicht,* daß $G < 4$ ist. Denn sobald die molare Löslichkeit des Additionsproduktes im Vergleich zu derjenigen der Komponenten einigermaßen beträchtlich ist, so muß G viel größer als 4 sein, damit etwas ausfällt. Die molare Löslichkeit des Additionsproduktes braucht nur die Hälfte der Löslichkeit der schwerer löslichen Komponente zu sein, so hat das schon zur Folge, daß beim Zusammengießen gleicher Volumina der gesättigten Lösungen nichts ausfallen kann, auch wenn G noch so groß ist. Also *nur das positive* Resultat, daß etwas ausfällt, sagt etwas über die Größe von G aus, und man kann nur etwas über die untere, nicht über die obere Grenze von G erfahren.

Es ergab sich beim Naphtalinpikrat, daß nichts ausfiel, wenn man gleiche Volumina gesättigter Chloroformlösungen von Naphtalin und Pikrinsäure zusammengab, wohl aber, wenn gleiche Raumteile der gesättigten Lösung in Alkohol zusammengegeben wurden. Da auch aus der halbgesättigten Lösung in Alkohol Naphtalinpikrat ausfiel, folgt, daß $G > 16$ sein muß. Wenn man die oben erwähnten Zersetzungsversuche mit berücksichtigt, so ergibt sich, daß G zwischen 16 und 42 liegt.[1])

[1]) Eine in einer späteren Abhandlung mitzuteilende Bestimmung ergab für Naphtalinpikrat $G = 26{,}5$.

Digitized by Google

So kann man durch einige Versuche mit graduierten Reagenzgläsern eine Additionsverbindung erheblich genauer beschreiben, als das bisher geschehen ist, und es möchte sich wohl empfehlen, künftig in der geschilderten Weise vorzugehen.

β-Methyl-naphtalin-pikrat.

Schulze[1]) gibt folgende Vorschrift: Übergießt man β-Methyl-naphtalin mit der berechneten Menge kalt gesättigter Pikrinsäurelösung, erhitzt zum Sieden, so erhält man die Pikrinsäureverbindung in schönen tiefgelben Krystallen, die bei 115° schmelzen.

Das heißt also, Methylnaphtalinpikrat wird durch Alkohol nicht zersetzt; dies wurde durch die Nachprüfung auch bestätigt; und die bequemste Darstellungsweise ist die Krystallisation äquivalenter Mengen der Komponenten aus Alkohol. Die spezielle Vorschrift, sich vorher eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung herzustellen, ist zwecklos.

Orientierende Löslichkeitsversuche: es lösen sich 0,1 g Pikrinsäure in 1,8 ccm Alkohol, 0,1 g Methylnaphtalin in etwa 0,5 ccm, in allen anderen Lösungsmitteln ist letzteres noch viel leichter löslich. Da also $\frac{\{\text{Methylnapht.}\}}{\{\text{Pikr.}\}}$ in Alkohol ungefähr 5,8 ist, so ist $G > 5{,}8$, und da noch gleiche Volumina halbgesättigter Lösungen das Pikrat ausfallen lassen, ist $G > 16$. Durch Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin wird Methylnaphtalinpikrat unter Abscheidung von Pikrinsäure zersetzt; da wir keine Löslichkeitsbestimmungen von Methylnaphtalin in diesen Lösungsmitteln haben, können wir einen Maximalwert für G nicht angeben.

Phenanthren-pikrat.

Orientierende Löslichkeitsversuche. Es erfordern:

0,1 g	ccm Alkohol	Chloroform	Äther	Ligroin	Tetrachlorkohlenstoff
Pikrinsäure	1,8	3	7	35	70
Phenanthren	4	w. a. 0,5	1	2	w. a. 0,5
$\frac{\{\text{Phenanth.}\}}{\{\text{Pikr.}\}}$ etwa	0,6	> 77,7	7,9	22,5	> 180

Phenanthrenpikrat ist unverändert krystallisierbar aus Alkohol, Chloroform und Äther, wird unter Abscheidung von Pikrinsäure zersetzt durch Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Es liegt also G zwischen 9 und 22. Gleiche Volumina ge-

[1]) B. 17, 844 (1884).

Digitized by Google

sättigter Lösungen in Chloroform geben keine Fällung, wohl aber in Alkohol und Äther. Halbgesättigte Lösungen geben keine Fällung. Beste Darstellungsmethode: Krystallisation gleicher Moleküle aus Alkohol; Gräbe[1]) stellte es auf diese Weise dar.

Fluoren-pikrat.

Fittig und Schmitz[2]) stellten es dar, indem sie äquivalente Mengen der Komponenten in Äther lösten und das Lösungsmittel verdunsten ließen. Diese Angabe würde bedeuten, daß das Pikrat durch Äther nicht zersetzt wird. Dies ist jedoch unrichtig: Äther zersetzt es unter Abscheidung von Pikrinsäure, die erwähnte Darstellungsweise kann kein reines Produkt geben.

Orientierende Löslichkeitsversuche. Es erfordern:

0,1 g	ccm Alkohol	Äther	Chloroform	Ligroin	Tetrachlorkohlenstoff
Pikrinsäure	1,8	7	3	35	70
Fluoren	6	1,5	w. a. 0,5	3,5	1
$\frac{\{\text{Fluoren}\}}{\{\text{Pikr.}\}}$ etwa	0,4	6,5	> 8,3	13,8	97

Fluorenpikrat wird von allen genannten Lösungsmitteln zersetzt, und zwar von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Äther unter Abscheidung von Pikrinsäure, von Alkohol unter Abscheidung von Fluoren. Da in Alkohol die Pikrinsäure, in Äther aber das Fluoren die leichter lösliche Komponente ist, war zu vermuten, daß in einem Gemisch von Alkohol und Äther die Löslichkeiten weniger verschieden sein werden. Ein Versuch ergab, daß aus einem Gemisch gleicher Volumina dieser Lösungsmittel das Fluorenpikrat unverändert umkrystallisiert werden kann. Dies ist auch die zweckmäßigste Darstellungsmethode.

Acenaphten-pikrat.

0,1 g	ccm Alkohol	Chloroform	Äther	Ligroin	Tetrachlorkohlenstoff
Pikrinsäure	1,8	3	7	35	70
Acenaphten	5	w. a. 0,5	1	1,5	1
$\frac{\{\text{Acen.}\}}{\{\text{Pikr.}\}}$ etwa	0,54	> 8,9	10,4	35	104

[1]) A. 167, 137 (1873). [2]) A. 193, 136 (1878).

Digitized by Google

Das Pikrat wird nicht zersetzt durch Alkohol, Chloroform und Äther, zersetzt durch Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unter Abscheidung von Pikrinsäure, also G zwischen 10,4 und 35. Da aus der halbgesättigten Lösung in Alkohol Pikrat ausfällt, ist $G > 16$.

Darstellung durch Krystallisation aus Alkohol.

Chloranil-Tetramethylbenzidin.

Schlenk[1]) gibt folgende Vorschrift: Die heiße toluolische Lösung molekularer Mengen der Komponenten scheidet beim Erkalten Gemische der Verbindung mit Tetramethylbenzidin ab, welch letzteres in Toluol viel weniger löslich ist als Chloranil. Man löst die Komponenten deshalb in heißem Toluol, das vorher mit Chloranil in der Kälte gesättigt wurde. Beim Erkalten erhält man dann die Verbindung....

Die Theorie sagt, daß der Überschuß von Chloranil zu groß ist, denn er beträgt {Chloranil}, während er im Höchstfall nur {Chloranil} — {Tetr.-m.-benz.} Mol im Liter betragen dürfte.

Da ähnliche Vorschriften sich zuweilen in der Literatur finden und auf den ersten Blick durchaus zweckmäßig zu sein scheinen, sei an Hand der Theorie kurz erörtert, wie der Verlauf ist, wenn man das äquivalente Gemenge der Komponenten A und B in die *gesättigte* Lösung der leichter löslichen Komponente B einträgt. Man hat dann einen Überschuß von B, der auf den Liter Lösung $\{B\}$ beträgt, während er nach der oben gegebenen Auseinandersetzung (S. 77) im Höchstfall nur $\{B\} - \{A\}/G$ betragen darf. Der Überschuß ist also um $\{A\}/G$ zu groß. Die Folge muß sein, daß bei diesem Verfahren zunächst die Komponente B rein ausfällt, und zwar eben in der Menge $\{A\}/G$ auf den Liter. Wenn man in diesem Moment abfiltriert und in die Lösung weiter das äquivalente Gemisch einträgt, so fällt von diesem Punkte an die reine Verbindung C aus. Praktisch wird diese scharfe Grenze meist schwer zu beobachten sein; leicht durchführbar aber ist eine Fraktionierung in der Weise, daß man die erste Fraktion, die das Zuviel des leichter löslichen Stoffes und schon etwas beigemengte Molekülverbindung enthält, verwirft. Die darauf folgende Fraktion enthält dann nur mehr reine Molekülverbindung.

Tatsächlich zeigte sich, daß man nach der Angabe von

[1]) A. 368, 285 (1909).

Digitized by Google

Schlenk keine ganz reine Substanz erhält: In 50 ccm Toluol, die bei 18° mit Chloranil gesättigt waren, wurde eine kleine Menge, etwa 0,3 g des äquimolekularen Gemisches eingetragen, durch Erwärmen gelöst und wieder auf 18° abgekühlt. Aus der tief dunklen Lösung schieden sich die hellen Blättchen des Chloranils ab, denen sich bei weiterer Zugabe des Gemisches die dunkeln Krystalle der Molekülverbindung beimengten. Als man dann abfiltrierte, wieder das Gemisch zugab usw., erhielt man die Molekülverbindung völlig rein.

Es ist hier noch folgende Bemerkung über die Darstellung von Molekülverbindungen zu machen: man kann stets auch bei Verwendung eines „zersetzenden" Lösungsmittels — *allerdings unter Verschwendung eines Stoffes* — zu reinem *C* kommen, wenn man äquimolekulare Mengen von *A* und *B* in das reine Lösungsmittel, und zwar unter stetem Abwarten des Gleichgewichtes (durch Erwärmen und Wiederabkühlen) so lange einträgt, bis, nachdem zuerst das schwerer lösliche *A* ausgefallen ist, die ersten Krystalle von *C* sich abzuscheiden beginnen. Nun muß man abfiltrieren, das Abgesaugte verwerfen, und in das Filtrat, ohne etwas davon zu verdunsten, weiterhin das äquimolekulare Gemenge eintragen. Das nun Ausfallende ist reines *C*. Die oben angeschriebene oder bequemer die Gleichung: $G = \frac{S_C}{S_A S_B}$ sagt ja, daß, sobald einmal *C*-Bodenkörper, also $S_C = 1$ geworden ist, nun $S_A S_B = 1/G$ wird, und zwar wird, wenn *A* der schwerer lösliche Stoff ist, $S_A = 1$ und $S_B = 1/G$. Diese Zusammensetzung der Lösung bleibt dauernd erhalten.

Wir haben noch einige Löslichkeiten von Chloranil und Tetramethylbenzidin bestimmt. Solche Löslichkeitsversuche, die genauer sein sollten als die „orientierenden Löslichkeiten", an die wir aber doch nicht den Zeitaufwand der Präzisionsmessungen wenden wollten, haben wir in der Weise ausgeführt, daß wir in einem großen Glastrog mit Wasser von 18° ± 0,5° die Substanz in einem weiten Reagenzglas mit einem guten Schraubenrührer (aus einem Streifen Fensterglas gebogen und mit einem Glasstab als Stiel) 1—2 Stunden verrührten und dann eine abgemessene Menge verdampften.

1 Liter Äther löste bei 18° 3,4 g = 0,014 Mol Tetramethyl-benzidin und 1,4 g = 0,0057 Mol Chloranil; 1 Liter Toluol 15 g = 0,062 Mol Tetramethylbenzidin und 35,6 g = 0,144 Mol Chloranil, es ist also: $\frac{\{\text{Chloranil}\}}{\{\text{Tetram. benz.}\}}$ in Äther = 0,41, in Toluol = 2,3.

Digitized by Google

Orientierende Löslichkeiten. Es erfordern:

0,1 g	ccm Ligroin	CCl_4	Benzol	Chloroform
Chloranil	30	20	6	10
Tetram. benz.	20	20	5	1
$\frac{\{\text{Chloranil}\}}{\{\text{T.-m.-benz.}\}}$ etwa	1,5	1	1	0,1

Es zeigte sich, daß die Molekülverbindung aus Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unverändert umkrystallisierbar ist und aus diesen Lösungsmitteln ist sie auch am bequemsten darstellbar; durch Toluol wird sie, entsprechend der Angabe Schlenk's, zersetzt unter Abscheidung von Tetramethylbenzidin, durch Äther unter Abscheidung von Chloranil.

Will man sie aus Toluol herstellen, so verfährt man am besten nach der „allgemeinen Methode", indem man in 100 ccm einer bei 18° gesättigten Lösung von Chloranil in Toluol 1,5 g Tetramethylbenzidin unter Erwärmen löst und wieder auf Anfangstemperatur abkühlen läßt. Schon hierbei scheiden sich ganz einheitliche Blättchen der Verbindung ab. Durch Eintragen des äquimolekularen Gemisches in die Lösung kann man die Menge beliebig vermehren.

Da die Molekülverbindung noch unverändert aus Ligroin umkrystallisierbar ist, aber nicht mehr aus Toluol, muß G zwischen 1,5 und 2,3 liegen.

s. Trinitrobenzol-β-Naphtol.

Diese Verbindung wurde von Sudborough[1]) aus Alkohol oder Benzol unter Verwendung eines Überschusses von β-Naphtol erhalten; über die Größe des Überschusses ist nichts gesagt.

Die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel ist in diesem Falle recht unzweckmäßig, da darin Naphtol sehr viel leichter löslich ist als Trinitrobenzol; 1 Liter Alkohol löst bei 18° 570 g = 3,96 Mol Naphtol und 14,8 g = 0,0695 Mol Trinitrobenzol; 1 Liter Ligroin (Siedep. 50—70°) 1,14 g = 0,008 Mol Naphtol und 0,48 g = 0.0022 Mol Trinitrobenzol; also: $\frac{\{\text{Naphtol}\}}{\{\text{Trinitrobenzol}\}}$ in Alkohol = 57, in Ligroin = 3,6.

[1]) Soc. 99, 212 (1911).

Digitized by Google

Orientierende Löslichkeitsversuche. Es erfordern:

0,1 g	ccm Chloroform	Tetrachlor-kohlenstoff	Äther
β-Naphtol	1,5	8	w. a. 0,5
s. Trinitrobenzol	1,5	27	8
$\frac{\{\text{Naphtol}\}}{\{\text{Trin.-benz.}\}}$ etwa	1,5	5	> 24

Diese Zahlen führen darauf, daß die Verbindung aus Chloroform, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unverändert umkrystallisiert werden kann. Auf diese Weise stellt man sie auch am besten her. Schöne orangestichig-gelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°. Da auch aus halbgesättigten Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff das Additionsprodukt noch ausfällt, ist $G > 16$, und da es durch Alkohol zersetzt wird, ist $G < 57$.

Die Darstellung der Verbindung aus Alkohol nach dem „allgemeinen Verfahren" ist in diesem Falle ungünstig, da der Naphtolüberschuß allzu groß wird: 0,37 g Trinitrobenzol wurden in 25 ccm bei 18° gesättigter alkoholischer β-Naphtollösung gelöst, und da beim Erkalten nichts auskrystallisierte, noch äquimolekulares Gemisch der Komponenten eingetragen und in der Wärme gelöst. Beim Erkalten erhält man dann das Additionsprodukt in einheitlichen Krystallen, denen sich aber beim Absaugen durch Verdunsten der anhaftenden recht konzentrierten Mutterlauge noch Naphtol beimischt, das die Reinheit beeinträchtigt. Dies Beispiel zeigt, wie vorteilhaft es ist, sich die kleine Mühe der orientierenden Löslichkeitsversuche zu machen.

s. Trinitrotoluol-β-Naphtol.

Von Sudborough[1]) ebenfalls aus Alkohol bei Anwendung eines Überschusses von β-Naphtol dargestellt. Es erfordern:

0,1 g	ccm Chloroform	CCl_4	Äther
Naphtol	1,5	8	w. a. 0,5
s. Trinitrotoluol	0,4	7	4
$\frac{\{\beta\text{-Naphtol}\}}{\{\text{Trinitrotoluol}\}}$ etwa	0,42	1,4	12,6

[1]) Soc. 99, 212 (1911).

Digitized by Google

1 Liter Alkohol löst bei 18° 570 g = 3,96 Mol Naphtol und 12 g = 0,53 Mol Trinitrotoluol; 1 Liter Ligroin (Siedep. 50—70°) 1,14 g = 0,008 Mol β-Naphtol und 0,82 g = 0,0036 Mol Trinitrotoluol, also $\frac{\{\beta\text{-Naphtol}\}}{\{\text{Trinitrotoluol}\}}$ in Alkohol = 75, in Ligroin = 2,2. Auch für diese Substanz ist also Alkohol ein recht unzweckmäßiges Lösungsmittel, sie ist aber unverändert krystallisierbar aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. G ist > 4, da aus gleichen Raumteilen gesättigter Tetrachlorkohlenstofflösungen das Additionsprodukt herausfällt, und < 75, da es durch Alkohol zersetzt wird.

s. Trinitrobenzol-o-Nitranilin.

Auch diese Verbindung ist von Sudborough[1]) durch Anwendung eines Überschusses von Nitranilin aus alkoholischer Lösung dargestellt worden.

1 Liter Ligroin (Sdp. 60—65°) löst bei 18° 0,48 g = 0,0022 Mol s. Trinitrobenzol und 1,84 g = 0,0133 Mol o-Nitranilin; 1 l Alkohol 14,8 g = 0,0695 Mol Trinitrobenzol und 147 g = 1,06 Mol Nitranilin; $\frac{\{\text{o-Nitranilin}\}}{\{\text{Trinitrobenzol}\}}$ in Ligroin = 6, in Alkohol = 15,3.

In 25 ccm gesättigter alkoholischer o-Nitranilinlösung wurden 0,37 g Trinitrobenzol aufgelöst, beim Erkalten schied sich das reine Additionsprodukt in bräunlichgelben Nadeln vom Schmelzp. 91° ab. Es erfordern:

0,1 g	ccm Chloroform	CCl_4	Äther
Trinitrobenzol	1,5	20	8
Nitranilin	w. a. 0,5	5	0,5
$\frac{\{\text{Nitranilin}\}}{\{\text{Trinitrobenzol}\}}$ etwa	4,6	8,3	33

Man kann die Verbindung aus Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unverändert umkrystallisieren. Da sie durch Alkohol zersetzt wird, ist $G < 15{,}3$ und da beim Zusammengießen gleicher Volumina gesättigter Lösungen der Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff etwas Additionsprodukt auskrystallisiert, ist $G > 4$.

Naphtalin-m-Dinitrobenzol.

Hepp[1]) teilt mit, m-Dinitrobenzol gebe nur in Benzol, nicht dagegen in Alkohol ein Additionsprodukt mit Naphtalin. Die Theorie behauptet, daß dies unmöglich ist. Tatsächlich ließ sich die Verbindung auch aus Alkohol sofort erhalten.

[1]) A. 215, 379 (1882).

Digitized by Google

1 Liter Alkohol löst bei 18° 28,6 g = 0,17 Mol m-Dinitrobenzol und 65,6 g = 0,51 Mol Naphtalin. $\frac{\{\text{Naphtalin}\}}{\{\text{m-Dinitrobenzol}\}} = 3$; 0,715 g Dinitrobenzol wurden in 25 ccm der gesättigten Naphtalinlösung gelöst und da sich beim Erkalten nichts abschied, äquimolekulares Gemisch eingetragen und in der Wärme gelöst. Beim Wiederabkühlen auf 18° krystallisierten über Nacht glashelle lange Prismen aus, vom Schmelzp. 52°, die mit einem aus Benzol umkrystallisierten Präparat identisch waren. Durch weiteres Umkrystallisieren des äquimolekularen Gemisches aus der Mutterlauge lassen sich beliebige Mengen Additionsverbindung herstellen.

1 Liter Benzol löst bei 18° 303,6 g = 1,81 Mol Dinitrobenzol und 322,8 g = 2,52 Mol Naphtalin; 1 Liter Chloroform bei derselben Temperatur 406,4 g = 2,42 Mol Dinitrobenzol und 416 = 3,25 Mol Naphtalin. Es ist also in Benzol $\frac{\{\text{Naphtalin}\}}{\{\text{m-Dinitrobenzol}\}} = 1{,}4$, in Chloroform = 1,34.

Sowohl aus Benzol wie aus Chloroform kann die Verbindung unverändert umkrystallisiert werden, nicht dagegen aus Alkohol; es liegt also G zwischen 1,4 und 3.

Chloranil-Acenaphten.

Haakh[1]) fand, daß beim Zusammenreiben oder Zusammenschmelzen von Chloranil und Acenaphten ein schön violettes Additionsprodukt entsteht. Er bemerkt dazu, daß es sich nicht als einheitlicher Körper fassen lasse, es scheine sich um eine (feste) Lösung zu handeln.

Die Löslichkeiten der beiden Stoffe sind in den üblichen Lösungsmitteln voneinander sehr verschieden. Es erfordern:

0,1 g	ccm Aceton	Ligroin	CCl_4	$CHCl_3$	Alkohol	Äther
Chloranil	7	30	20	10	sehr viel	
Acenaphten	1	1,5	1	w. a. 0,5	5	1
$\frac{\{\text{Acenaphten}\}}{\{\text{Chloranil}\}}$ etwa	11,2	32	32	> 3,2	—	—

1 Liter Benzol löst bei 18° 1,64 g = 0,067 Mol Chloranil und 231,2 g = 1,50 Mol Acenaphten; 1 Liter Eisessig bei derselben Temperatur 3,4 g = 0,014 Mol Chloranil und 31,1 g = 0,202 Mol Acenaphten. $\frac{\{\text{Acenaphten}\}}{\{\text{Chloranil}\}}$ in Benzol = 22,5, in Eisessig = 14,4.

[1]) B. 42, 4595 (1909); J. pr. 82, 548 (1910).

Digitized by Google

Aus keinem dieser Lösungsmittel kann die Verbindung unverändert umkrystallisiert werden. Sie wurde aus Eisessig und aus Benzollösung dargestellt: Als $^{34}/_{40}$ = 0,085 g Chloranil in 25 ccm der bei 18° gesättigten Lösung von Acenaphten in Eisessig gelöst wurden, kamen beim Erkalten auf 18° in kleiner Menge ganz einheitliche, schöne violettschwarze Prismen heraus; durch Umkrystallisieren eines äquimolekularen Gemenges der Komponenten aus dieser Lösung konnte die Verbindung leicht dargestellt werden.

0,2875 g Subst.: 0,4769 g CO_2, 0,0577 g H_2O.

$C_6O_2Cl_4 \cdot C_{12}H_{10}$	Ber. C 54,78	H 2,72
	Gef. „ 54,00	„ 2,50.

Die Darstellung aus Benzol ist weniger zweckmäßig, da dies zu viel Acenaphten löst; beim Absaugen werden die an sich ganz einheitlichen Krystalle, die man aus 0,41 g Chloranil, 25 ccm Acenaphtenlösung und Eintragen des äquimolekularen Gemisches erhält, durch Verdunsten der Mutterlauge leicht durch den Kohlenwasserstoff verunreinigt. *G* muß, da die Substanz durch Eisessig zersetzt wird, < 14,4 sein.

s. Trinitroxylol-α-Naphtylamin.

Sudborough[1]) gelang es nicht, diese Verbindung aus Lösungsmitteln zu krystallisieren, er stellt jedoch fest, daß die Schmelze eines äquimolekularen Gemenges zu einer roten krystallinischen Masse erstarrte, die bei 100—105° schmolz.

1 Liter Ligroin löst bei 18° 0,308 g = 0,00128 Mol Trinitroxylol und 21,61 g = 0,151 Mol Naphtylamin; $\frac{\{\text{Naphtylamin}\}}{\{\text{Trinitroxylol}\}} = 118$; in allen anderen Lösungsmitteln ist Naphtylamin noch leichter löslich, die Verhältnisse liegen also sehr ungünstig, doch gelang die Darstellung der Verbindung sofort: $^{0.308}/_{40}$ = 0,0077 g Nitrokörper wurde in 25 ccm der bei 18° gesättigten Lösung von Naphtylamin in der Wärme gelöst und, da beim Erkalten nichts auskrystallisierte, noch äquimolekulares Gemenge eingetragen und gelöst. Beim langsamen Erkalten auf 18° völlig einheitliche rotbraune Nadeln. Beim Absaugen werden sie durch Naphtylamin ein wenig verunreinigt.

[1]) Soc. 89, 585 (1906).

Digitized by Google

0,1522 g Subst.: 0,3170 g CO_2, 0,0642 g H_2O.

$C_3H_7N_3O_6.C_{10}H_8N$	Ber. C 56,25	H 4,17
	Gef. „ 56,82	„ 4,72.

Trinitrobenzol-γ,γ'-Dipyridyl.

Auch diese Verbindung konnte Sudborough[1]) nicht isolieren, er stellte aber durch das Schmelzdiagramm, das bei 50 Molproc. ein ausgeprägtes Maximum zeigt, die Existenz einer Verbindung fest. Es erfordern:

0,1 g	ccm Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Alkohol	Äther	Ligroin
Trinitrobenzol	1,5	25	6,8	8	sehr viel
Dipyridyl	w. a. 0,5	2,5	w. a. 0,5	w. a. 0,5	8
$\frac{\{\text{Dipyridyl}\}}{\{\text{Trinitrobenzol}\}}$ etwa	> 4,1	13,7	> 18	> 23	—

Da die Komponenten in Chloroform zu leicht löslich sind, erschien als günstigstes Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff.

1 Liter desselben löst bei 18° 3,704 g = 0,017 Mol Trinitrobenzol und 39,80 g = 0,255 Mol Dipyridyl. $\frac{\{\text{Dipyridyl}\}}{\{\text{Trinitrobenzol}\}} = 14{,}6$.

0,0926 g Trinitrobenzol wurden in 25 ccm gesättigter Dipyridyllösung gelöst; beim Wiederabkühlen auf 18° erschienen einige derbe Würfel und Oktaeder von schwach gelblicher Farbe, größere Mengen erhält man durch Eintragen äquimolekularer Mengen der Komponenten. Der Schmelzpunkt lag bei 112°, was mit Sudborough's Diagramm übereinstimmt, er wurde durch Beimengung sowohl von Dipyridyl wie von Trinitrobenzol erniedrigt. Eine Analyse war deshalb überflüssig.

Anilin-m-Dinitrobenzol.

Kremann[2]) hat durch das Schmelzpunktdiagramm die Existenz einer Verbindung aus gleichen Molekülen Anilin und Dinitrobenzol nachgewiesen; und da sie von Noelting und Sommerhoff[3]) aus alkoholischer Lösung nicht isoliert werden

[1]) Soc. 97, 794 (1910).

[2]) M. 25, 1296 (1904); Thermische Analyse, Stuttgart 1904. S. 215.

[3]) B. 39, 76 (1906); Ostromisslensky, J. p. 84, 500 (1911), hat es durch Erhitzen von Dinitrobenzol mit einem großen Überschuß von Anilin auf 150—180° während 15—20 Minuten (!) dargestellt.

Digitized by Google

konnte, so zitiert Kremann diesen Fall ausdrücklich als Beweis dafür, daß eine Additionsverbindung aus Lösung zuweilen deshalb nicht erhalten werden könne, weil das Lösungsmittel infolge der Volumvermehrung die Dissoziation der Verbindung erhöhe, so daß es nicht zur Ausscheidung der Verbindung komme.

Dies Beispiel ist recht geeignet, zu zeigen, daß diese Auffassung nicht richtig ist und daß für die Isolierung einer dissoziierenden Verbindung nicht das *Volum der Lösung*, sondern ausschließlich der *Sättigungsgrad der Komponenten* in Betracht kommt.

Mit Alkohol ist flüssiges Anilin in jedem Verhältnis mischbar, eine Lösung, die als gesättigt angesprochen werden kann, existiert dann nicht und der Sättigungsgrad ist ohne Kenntnis der Dampfdrucke nicht zu definieren. Aber auch bei -18^0, also unterhalb des Schmelzpunktes des Anilins, ist dies, wie zu erwarten, in Alkohol außerordentlich leicht löslich; 2 ccm Anilin geben mit 0,2 ccm Alkohol bei -18^0 noch Krystalle, aber mit 0,4 ccm schon nicht mehr; die für Anilinkrystalle gesättigte Lösung enthält also nur eine kleine Menge Alkohol; es ist daher ohne weiteres vorauszusehen, daß man das Additionsprodukt auch bei der tiefen Temperatur nur bei Gegenwart von sehr wenig Alkohol wird erhalten können, wenn nicht der G-Wert des Additionsproduktes absonderlich hoch liegt. Da zudem das Dinitrobenzol in Alkohol nicht leicht löslich ist, ist Alkohol ein völlig unzweckmäßiges Lösungsmittel, um daraus die Additionsverbindung zu isolieren. Auch mit Benzol, Äther, Chloroform ist Anilin in jedem Verhältnis mischbar, nicht aber mit Petroläther.

1 Liter unseres zwischen 40^0 und 60^0 siedenden Petroläthers löste bei $+18^0$ etwa 50 g = 0,54 Mol Anilin, Dinitrobenzol ist allerdings in Petroläther sehr schwer löslich, nämlich 2,5 g = 0,015 Mol im Liter; es ist also $\frac{\{\text{Anilin}\}}{\{\text{Dinitrobenzol}\}} = 36$.

Zunächst wurde ein Versuch zur Darstellung des Additionsproduktes bei 18^0 nach dem „allgemeinen Verfahren“ gemacht. 0,18 g Dinitrobenzol wurden in einer bei 18^0 gesättigten Lösung von Anilin in Petroläther durch Erwärmen gelöst und dann wieder auf 18^0 abkühlen lassen. Dadurch, daß die eine

Digitized by Google

Komponente bei dieser Temperatur flüssig ist, trat eine Komplikation ein, die nicht möglich ist, wenn beide Komponenten fest sind. Es erfolgte eine Entmischung, indem ein rotgefärbtes Öl, bestehend aus einer konz. Lösung von Anilin, Petroläther und dem Additionsprodukt sich ausschied. In solchen Fällen kann also das „allgemeine Verfahren", das ja für den Fall ausgearbeitet ist, daß Komponenten und Additionsprodukt bei der betreffenden Temperatur fest, also nicht Lösungsmittel für andere Stoffe sind, versagen. Wir wollen diese Frage nicht allgemein behandeln, sondern nur angeben, wie man sich experimentell helfen kann, um die Schwierigkeit zu überwinden. Die von uns angewandte Lösung enthielt einen über die äquimolekulare Mischung der Komponenten hinausgehenden Überschuß von Anilin, der betrug {Anilin} — {Dinitrobenzol} = 0,54 — 0,015 = 0,525 Mol im Liter. Dieser war offenbar zu groß. Man muß nun durch einige Tastversuche zwei Grenzwerte herausfinden, nämlich einerseits den Überschuß von Anilin, bei welchem neben dem Additionsprodukt eben noch Öl ausfällt anderseits den Überschuß, bei welchem eben nicht mehr die Additionsverbindung, sondern die schwer lösliche Komponente, in unserem Beispiel also Dinitrobenzol, Bodenkörper wird. Als wir ein aequimolekulares Gemenge von Dinitrobenzol und Anilin mit einer Anilinlösung reagieren ließen, welche 0,4 Mol im Liter enthielt, erschien neben roten Nadeln der Additionsverbindung noch ein wenig Öl; als wir dasselbe Gemenge in einer Anilinlösung von 0,1 Mol im Liter lösten, schieden sich bei 18° die hellen Nadeln des Dinitrobenzols ab, die beim Stehen über Nacht einen Überzug der roten Nadeln des Additionsproduktes bekamen. Der anzuwendende Überschuß von Anilin muß also zwischen diesen beiden Grenzen liegen. Demnach ist die Darstellungsmethode gegeben:

In Petrolätherlösung, welche 0,2 Mol Anilin im Liter enthält, löst man unter Erwärmen, aber ohne etwas zu verdunsten, das äquimolekulare Gemenge von Anilin und Dinitrobenzol auf und läßt bei 18° krystallisieren. Man erhält dann das Additionsprodukt in schönen Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats; sie schmelzen bei 40°, einer Temperatur, die mit dem Knick in Kremannns Diagramm übereinstimmt. Die Verbindung verwittert sehr leicht an der Luft und verliert

Digitized by Google

beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure ihr gesamtes Anilin unter Entfärbung.

0,5336 g Substanz, nach dem Absaugen kurz auf Filtrierpapier getrocknet, hinterließen 0,3536 g Dinitrobenzol, berechnet 0,3563 g.

Läßt man anderseits Dinitrobenzol in einer evakuierten Glasglocke neben einer Schale mit Anilin stehen, so nimmt es bald die Farbe des Additionsproduktes an.

Um zu zeigen, daß die erwähnte Komplikation, die Entmischung der Lösung, nur mit dem flüssigen Zustand der einen Komponente zusammenhängt, haben wir die Darstellung des Additionsproduktes auch bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Anilins, nämlich bei -21^0 ausgeführt. Die Kältemischung aus Eis und Kochsalz befand sich in einem Dewargefäß und bewahrte dort die Temperaturkonstanz genügend. Es lösten sich bei dieser Temperatur 0,054 g = 0,00032 Mol Dinitrobenzol und 13,22 g = 0,142 Mol Anilin im Liter. Der Gehalt der gesättigten Anilinlösung wurde durch Abdunsten mit Salzsäure bestimmt. Es wurden nun die berechnete Menge, also 0,0027 g Dinitrobenzol mit 50 ccm dieser Anilinlösung übergossen, zur Lösung erwärmt und wieder auf -21^0 abgekühlt, und man beobachtete bald am Boden des Gefäßes die Abscheidung festsitzender schöner orangeroter Krystalle des Additionsproduktes ohne die Ausscheidung des roten Öles. Als man dann unter Erwärmen noch äquimolekulare Mischung der Komponenten auflöste, bekam man beim Wiederabkühlen eine sehr reichliche schöne Krystallisation des reinen Additionsproduktes. Das „allgemeine Verfahren" zur Darstellung von Additionsverbindungen bei unbekanntem G hat sich also auch in diesem scheinbar etwas schwierigen Falle durchaus bewährt. Da die Lösung, aus welcher das Dinitrobenzol-Anilin herauskommt, recht verdünnt ist, ergibt sich klar, daß das Volum für die Isolierung der Molekülverbindung ganz gleichgültig ist, sofern nur die Sättigungsgrade richtig gewählt sind.

Additionsverbindungen, bei welchen $G < 1$ ist.

Solche Verbindungen, mit $G < 1$, deren Existenz im Schmelzfluß und in Lösungen oft durch die Farbe erkennbar ist, sind in festem Zustand nicht stabil, weder trocken, noch unter einem

Digitized by Google

Lösungsmittel. Es soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie unter Verwendung des „allgemeinen Verfahrens" einwandfrei die Nichtexistenz solcher Additionsprodukte nachgewiesen werden kann. Denn es genügt ja zu diesem Zwecke nicht, das äquimolekulare Gemenge der Komponenten aus irgendeinem Lösungsmittel umzukrystallisieren, da dann je nach den Umständen nur die eine Komponente allein auskrystallisiert oder aber die zweite sich in so kleiner Menge beimischt, daß ihre Erkennung unter dem Mikroskop schwierig ist. Ist die Additionsverbindung farbig und die Komponenten hell, so ergibt sich, wie dies Schlenk und andere beobachtet haben, die Nichtexistenz der Additionsverbindung in festem Zustand sehr einfach daraus, daß die farbige Schmelze unter Entfärbung erstarrt; es ist aber eine irrige Meinung, daß die chemische Verschiedenheit des Systems in festem und flüssigem Zustand eine Folge des *Temperaturunterschiedes* sei, es ist auch falsch, daraus zu schließen[1]), daß die Bildung der Molekülverbindung *eine endotherme Reaktion* sei, daß also U negativ sei, sondern $A_{kr.}$, die bei der Bildung der festen Additionsverbindung aus den festen Komponenten geleistete *Arbeit*, ist negativ.

Die Bestimmung eines G-Wertes, der kleiner ist als 1, wäre nur dann möglich, und die Frage nach diesem G-Wert hat nur dann einen Sinn, wenn die Additionsverbindung als *metastabiles Gebilde* faßbar ist. Solche Fälle sind durchaus nicht selten, sollen aber hier noch nicht beschrieben werden.

s. Trinitrotoluol-Acet-α-naphtalid.

Sudborough[2]) versuchte vergeblich, diese Verbindung, deren Existenz sich in der Schmelze und in der Lösung durch die gelbe Farbe bemerklich macht, zu isolieren. Da er aber zu solch negativem Resultat zuweilen auch dann kam, wenn die Verbindung durchaus stabil war, anderseits mitteilt, daß bei Anwendung eines großen Überschusses von Trinitrotoluol aus der Acetonlösung gelbe Nadeln herauskämen, ist die Sachlage unsicher. Es erfordern

---

[1]) Haakh, B. 42, 4594 (1909).
[2]) Soc. 79, 530 (1901).

Digitized by Google

0,1 g	ccm Alkohol	Chloroform	Äther	Tetrachlorkohlenstoff	Ligroin
Trinitrotoluol	8	0,4	4	7	sehr viel
Acet-naphtalid	2,5	2,5	sehr viel	ebenso	ebenso
$\frac{\{\text{Trinitrotoluol}\}}{\{\text{Acetnaphtalid}\}}$	etwa 0,25	5	—	—	—

Bei Krystallisation des äquimolekularen Gemisches aus genügend viel Lösungsmittel scheidet sich aus Chloroformlösung Acet-naphtalid, aus Alkohol Trinitrobenzol aus. In einer Mischung aus 3 Volum Chloroform und 1 Volum Alkohol werden die Löslichkeiten ähnlicher: 1 l dieser Mischung löst bei 15° 76 g = 0,411 Mol Acetnaphtalid und 100,4 g = 0,442 Mol Trinitrotoluol. Es ist also

$$\frac{\{\text{Trinitrotoluol}\}}{\{\text{Acetnaphtalid}\}} = 1{,}08\,.$$

Ein äquimolekulares Gemisch, in geeigneter Menge aus dem Lösungsgemisch krystallisiert, gibt nicht Krystalle einer Verbindung, sondern von Acet-naphtalid, es muß also G jedenfalls $< 1{,}08$ sein.

Es wurden nun 1,90 g Acetnaphtalid in 25 ccm der gesättigten Trinitrotoluollösung gelöst und da beim Erkalten auf 18° nichts auskrystallisiert war, noch eine kleine Menge des äquimolekularen Gemisches gelöst und wiederum und zwar sehr langsam erkalten lassen. Über Nacht schieden sich wenige derbe Krystalle, die mit Trinitrotoluol identisch waren, neben weißen, fast fadenartigen Nadeln, die Acetnaphtalid sind, aus. Demnach existiert eine krystallisierte Verbindung nicht; die Beobachtung von Sudborough bei der Krystallisation aus Aceton klärte sich dahin auf, daß nicht gelbe Krystalle, sondern Krystalle der Komponenten erhalten werden, die von gelben Öltropfen umhüllt sind.

Chinon-Acenaphten.

Nach Haakh[1]) gibt Benzochinon durch Erwärmen mit Acenaphten einen zinnoberroten Körper, dessen Farbe beim Abkühlen wieder völlig verblaßt. Es erfordern

[1]) J. pr. Ch. 82, 548 (1910).

Digitized by Google

0,1 g	ccm Alkohol	Äther	Tetrachlor-kohlenstoff	Chloroform	Ligroin
Chinon	3	2,5	2,5	w. a. 0,5	viel
Acenaphten	5	1	1	w. a. 0,5	1,5
$\frac{\{\text{Chinon}\}}{\{\text{Acenaphten}\}}$	etwa 2,4	0,57	0,57	—	—

1 l Alkohol löst bei 18° 32 g = 0,296 Mol Chinon und 20,8 = 0,135 Mol Acenaphten. $\frac{\{\text{Chinon}\}}{\{\text{Acenaphten}\}} = 2{,}2$. 0,52 g Acenaphten in 25 ccm bei 18° gesättigter Chinonlösung gelöst; nach weiterem Auflösen einer kleinen Menge des äquivalenten Gemisches lassen sich bei sehr langsamem Erkalten sehr deutlich die langen weißen Nadeln des Acenaphtens neben den großen gelben Blättchen des Chinons erkennen. Die Verbindung ist also in festem Zustand nicht existenzfähig.

Chloranil-Naphtalin.

Nach Haakh[1]) gibt Chloranil mit Naphtalin eine dunkelrote Schmelze. die beim Erstarren wieder farblos wird.

1 l Benzol löst bei 18° 14 g = 0,057 Mol Chloranil und 308 g = 2,4 Mol Naphtalin. Es erforden:

0,1 g	ccm Chloroform	CCl_4	Ligroin	Alkohol	Äther	Benzol
Chloranil	10	20	sehr viel	sehr viel	sehr viel	—
Naphtalin	0,5	0,5	1,5	1,5	1	—
$\frac{\{\text{Naphtalin}\}}{\{\text{Chloranil}\}}$	etwa 38	77	—	—	—	42,3

$\frac{14{,}5}{40} = 0{,}35$ g Chloranil wurden in 25 ccm einer bei 18° gesättigten Benzollösung von Naphtalin in der Wärme gelöst. Die intensiv rote Lösung gab beim Erkalten keine Krystalle; als noch äquimolekulares Gemisch zugegeben wurde, erschien bei langsamem Erkalten ein Krystallgemisch, in welchem man neben den weißen Naphtalinblättchen die gelben Krystalle des Chloranils deutlich unterscheiden konnte. Die Verbindung existiert also *nicht* in fester Form.

[1]) B. 42, 4595 (1909).

(Geschlossen am 25. Mai 1924.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus der organischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.]

Über Pyridin-arylimine I;

von *Wilhelm Schneider.*

(Eingelaufen am 22. April 1924).

Vor einiger Zeit wurde eine blaue Anhydrobase[1]) beschrieben, die aus einem *N-Phenylamino-(methyl-diphenyl-pyridiniumsalz)* durch Zersetzung mit Alkalilauge erhalten worden war. Die damals unter Vorbehalt für diese neuartige Verbindung aufgestellte Strukturformel II kann nicht mehr zutreffen, seitdem von zwei Seiten[2]) unabhängig und fast gleichzeitig der Nachweis geführt worden ist, daß dem als Ausgangsstoff für die Gewinnung des Pyridiniumsalzes dienenden Pyryliumsalze nicht die von W. Dilthey[3]) angenommene Konstitution einer Methyl-4-diphenyl-2,6-, sondern die einer *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyrylium*-Verbindung zukommt. Das durch Umsetzung des Pyryliumjodids mit Phenylhydrazin entstehende Salz ist mithin als *N-Phenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid)* zu formulieren, und für die daraus erhältliche blaue Anhydrobase kam zunächst die modifizierte Struktur I einer *α-Methylen-dihydropyridin*-Verbindung in Frage.[4])

Gegen die Auffassung der blauen Base als Pyridon-methid erhoben sich jedoch von vornherein ernste Bedenken, auf die

[1]) W. Schneider u. F. Seebach, B. 54, 2288 (1921).

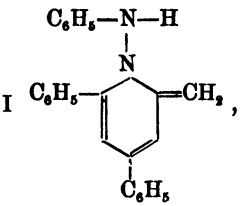
[2]) C. Gastaldi, G. 52, I, 169 (1922); W. Schneider u. A. Ross, B. 55, 2775 (1922).

[3]) J. pr. 94, 72 (1916).

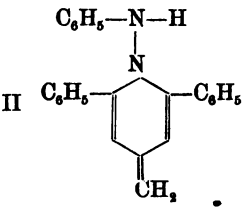
[4]) Diesen Schluß hat schon C. Gastaldi (Rendiconti d. r. accad. naz. d. Lincei XXXI, 260; C. 1923, I, 674) im Anschluß an seine Untersuchungen über die Struktur der Diltheyschen Pyryliumsalze gezogen, ohne sich im übrigen weiter mit der blauen Base experimentell zu beschäftigen. Naturgemäß war auch ich sofort zu dem gleichen Ergebnis gelangt, als meine mit A. Ross gemachten Beobachtungen über die Konstitution der Pyryliumsalze vorlagen. Eine Bemerkung darüber verschob ich aber, da die nähere Untersuchung der blauen Base erst weiter gefördert werden sollte. W. Schneider.

Digitized by Google

seinerzeit gleich hingewiesen worden war. Die Methylen-dihydrocyclamine sind, soweit sie bis vor kurzem bekannt waren, sämtlich amorphe, sehr veränderliche und nicht krystallisierbare Stoffe[1]) von gelber bis höchstens gelbroter Farbe, während die in Rede stehende Anhydrobase durch eine viel tiefere Farbe, durch sehr gute Krystallisationsfähigkeit und relativ große Beständigkeit ausgezeichnet ist.



I ,



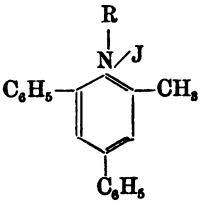
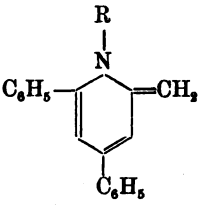
II .

Die besonderen Eigenschaften der blauen Base konnten allerdings auf die Substitution des Pyridinkerns durch aromatische Reste einerseits oder auf die Verknüpfung des Pyridinstickstoffs mit einem selbst wieder aromatisch substituierten Stickstoffatom andererseits zurückzuführen sein. Zur Erkennung der wahren Natur der Verbindung war es deshalb zunächst einmal erforderlich, andere *ähnlich substituierte Pyridiniumsalze* aus dem gleichen Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid durch Umsetzung mit verschiedenen Aminen und Hydrazinen zu synthetisieren und die aus ihnen mit Alkali sich bildenden Basen zum Vergleich heranzuziehen.

Das Ergebnis der dahin gerichteten Versuche ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Die aus den Pyridiniumsalzen III—VII erhältlichen Basen entsprechen in ihrer Farbe und in ihren Eigenschaften durchaus den Erfahrungen, welche man beim Versuche, die Methylen-anhydrobasen aus quartären α-Methyl-cyclammoniumbasen zu isolieren, gemacht hat. Sie sind sämtlich nur gelb bis braunrot, nicht krystallisierend und so veränderlich, daß sie nicht in Substanz rein darstellbar waren. Als echte *Methylen-dihydropyridine* reagieren sie in ihren

[1]) In neuester Zeit sind inzwischen das 9-Methylen-10-methyl-9,10-dihydroacridin [W. König, B. 56, 1547 (1923)] und das Pyridon-methid aus dem Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt des Kollidindicarbonsäureesters [O. Mumm und G. Hingst, B. 56, 2303 (1923)] als krystallisierte Verbindungen dargestellt worden.

Digitized by Google

 Pyridiniumsalz	 Anhydrobase	Derivate
R = C_6H_5— (III)	desgl. rotbraun, amorph	CS_2: violettrot $C_{24}H_{19}N.C_7H_5NS$: Schmelzp. 221°. $C_{24}H_{19}N.C_7H_5NO$: Schmelzp. 233°.
R = $C_6H_5.CH_2$— (IV)	desgl. gelbbraun, amorph	CS_2: rot $C_{25}H_{21}N.C_7H_5NS$: Schmelzp. 193°. $C_{25}H_{21}N.C_7H_5NO$: Schmelzp. 195°.
R = $CH_3.NH$— (V)	desgl. gelbbraun, harzig	CS_2: fahl violettstichig rot $C_{19}H_{18}N_2.C_7H_5NS$: Schmelzp. 164°. $C_{19}H_{18}N_2.C_7H_5NO$: Schmelzp. 242°.
R = $C_6H_5.N.CH_3$ (VI)	desgl. gelb, amorph	CS_2: violettrot $C_{25}H_{22}N_2.C_7H_5NS$: Schmelzp. 171°.
R = $(C_6H_5)_2N$— (VII)	desgl. gelb, amorph.	CS_2: violett $C_{30}H_{24}N_2.C_7H_5NS$: Schmelzp. 124°.

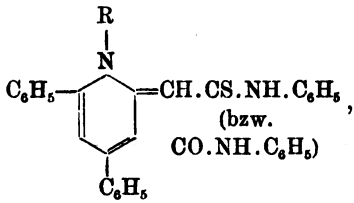
ätherischen Lösungen momentan mit *Schwefelkohlenstoff* unter Bildung tieffarbiger, roter bis violetter Produkte und vereinigen sich mit *Phenylsenföl* bzw. *Phenylisocyanat* zu krystallisierten Additionsverbindungen. Diese Reaktionen sind, wie soeben an anderer Stelle gezeigt worden ist, für Methylendihydrocyclamine allgemein charakteristisch.[1]) Es vereinigt sich jeweils 1 Molekül der Methylenbase mit 1 Molekül Phenyl-

[1]) W. Schneider, K. Gaertner und A. Jordan, B. 57, 522 (1924).

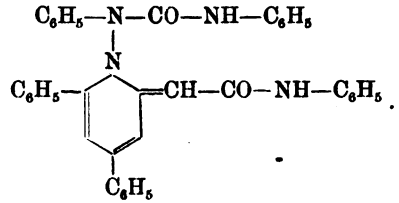
Digitized by Google

senföl bzw. -isocyanat, und die Additionsprodukte dürften die allgemeine Struktur VIII besitzen. Auffallend ist es, daß auch die Base V nur 1 Molekül des Reagens' addiert; denn, da hier zwei diesem gegenüber reaktionsfähige Gruppierungen vorhanden sind — außer dem Methylen die sekundäre Aminogruppe — so wäre zu erwarten gewesen, daß in diesem Falle wenigstens vom Phenylisocyanat 2 Moleküle von der Base angelagert

VIII



IX



worden wären. Ob in dieser letzteren Verbindung ein harnstoffartiges Derivat oder ein den Produkten der anderen Methylenbasen analoges vorliegt, steht vorläufig noch dahin. Es wäre aber denkbar, daß die große Geschwindigkeit, mit der die Addition an der Methylengruppe zur Abscheidung einer in Äther unlöslichen Verbindung führt, die Harnstoffbildung an der sekundären Aminogruppe verhindert.

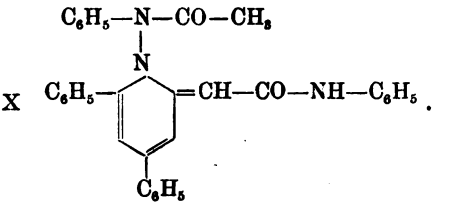
Aus dem Angeführten ergibt sich, daß es nicht allein die Art der Substitution im Pyridinkern ist, welche die tiefe Farbe und die sonstigen besonderen Eigenschaften der blauen Base bedingt. Die Methylen-pyridan-Formel kann in der Tat ihrer Natur nicht voll gerecht werden. Demgegenüber ist aber hervorzuheben, daß sie, wie früher schon angegeben wurde, mit *Schwefelkohlenstoff* unter Bildung einer roten Verbindung reagiert, wenn auch unter gleichen Bedingungen erheblich langsamer als die oben erwähnten Methylen-dihydropyridine. Diese Beobachtung bildete ja den Ausgangspunkt für die Auffindung der Additionsreaktionen der Methylen-dihydrocyclaminbasen. Die inzwischen ausgeführte nähere Untersuchung der roten Schwefelkohlenstoffverbindung ergab jedoch kein klares Ergebnis bezüglich ihrer Zusammensetzung, da sie nur als amorphes nicht einheitliches Produkt erhalten werden konnte. Ähnliches gilt übrigens auch für die entsprechende, ebenfalls näher untersuchte, violettrote Substanz aus der Base III. Die

Digitized by Google

Addition von Schwefelkohlenstoff scheint hier ein komplizierterer Vorgang zu sein, als es für die einfachen N-Alkyl-α-picolin- und für die N-Alkyl-chinaldinisobasen[1]) gezeigt worden ist. *Phenylsenföl* reagiert zwar mit der blauen Base auch unter Farbumschlag, aber ziemlich träge, und eine krystallisierte Verbindung war bisher dabei nicht zu gewinnen.

Dagegen brachte die Addition von *Phenylisocyanat* ein wichtiges Ergebnis. Zwar erfolgt auch hier der Farbumschlag in der ätherischen Lösung wesentlich langsamer als bei den Basen III—VII, wo er momentan zu beobachten ist, nichtsdestoweniger erhält man ein orangerotes, krystallisiertes Additionsprodukt. Es ist aber aus der Vereinigung eines Basenmoleküls mit *zwei* Molekülen Isocyanat hervorgegangen. Legt man trotz aller Bedenken noch die Methylen-pyridanformel für die blaue Base zugrunde, so kann man die Isocyanatverbindung so deuten, daß in ihr 1 Mol. des Reagens' an das Methylenkohlenstoffatom getreten ist, das andere mit der Phenyliminogruppe unter Harnstoffbildung reagiert hat (vgl. IX). Die Umsetzung entspricht also ganz der von einem Stoffe der Struktur I zu erwartenden.

Sehr wünschenswert war es, die Anwesenheit des Iminowasserstoffs noch auf anderem Wege nachzuweisen. Leider gelang es nicht, ein definiertes Nitrosoderivat der Base zu erhalten. Salpetrige Säure lieferte ein amorphes Produkt, das zwar die Liebermannsche Reaktion gab, aber keine eindeutige Zusammensetzung besaß. Da aber die Base selbst mit schwachen Säuren glatt in die Pyridiniumsalze übergeht, so wäre die Bildung einer Nitrosoverbindung nur für die Iminogruppe in einem solchen, nicht aber in der freien Base beweisend. Das gleiche gilt für die Einwirkung von *Essigsäure-anhydrid*. Hierbei gewinnt man nach Zerstören des Anhydrids mit Wasser und



[1]) W. Schneider, K. Gaertner u. A. Jordan a. a. O.

Digitized by Google

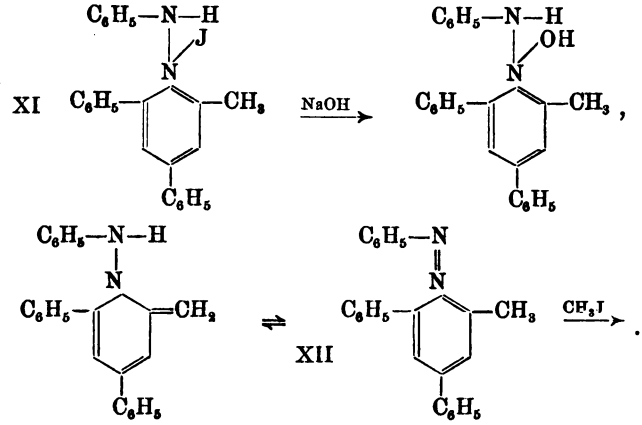
Zufügen von Natronlauge eine gelbbraune, amorphe Substanz von nur sehr schwach basischem Charakter, die sich in ihrem Verhalten gegenüber Phenylsenföl und Phenylisocyanat als Methylen-dihydropyridinverbindung zu erkennen gab. Das Isocyanatprodukt entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel X.

Für die Formulierung I der blauen Base schien zunächst auch der Umstand zu sprechen, daß sie mit ammoniakalischer Silberlösung ein *violettrotes Silbersalz* bildet, da anfangs vermutet wurde, daß in diesem das Iminowasserstoffatom durch Silber substituiert sei. Jedoch ergab die Analyse für das Silbersalz die Zusammensetzung $(C_{24}H_{20}N_2)_2AgNO_3$. Es handelt sich hier demnach um eine *Komplexverbindung* vom Typus des Diammin-Silbernitrats. Das Salz löst sich in alkoholischem Ammoniak, besser noch in Pyridin bei Abwesenheit von überschüssigem Silbernitrat mit der tiefen blauen Farbe der freien Base auf; ein schönes Demonstrationsbeispiel für die Verdrängbarkeit von Molekülen großer Raumbeanspruchung durch kleinere Moleküle verwandter Verbindungen aus Komplexen.

Einen ganz neuen Gesichtspunkt für die Beurteilung der Konstitution der blauen Base erbrachte das Studium ihres Verhaltens gegen *Jodmethyl.* Die Reaktion verläuft nicht glatt in einer Richtung, sondern gestaltet sich ziemlich verwickelt. Neben einem Gemenge krystallisierter Jodide entstehen auch harzige Produkte. Die Hauptmenge des krystallisierenden Anteils besteht auffallenderweise aus dem Pyridiumjodid, das der blauen Base selbst entspricht. Es muß also aus einem primären Jodmethyladditionsprodukt von noch unveränderter Base Jodwasserstoff entzogen worden sein. Neben diesem Jodid der unveränderten blauen Base enthält aber das krystallisierte Gemenge noch das *Jodmethyladditionsprodukt* selbst, wenn auch nur in geringer Menge, und diese Verbindung erwies sich als *identisch* mit dem Umsetzungsprodukt VI aus Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid und asymmetr. Methyl-phenylhydrazin, dem *N-Methyl-phenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid).* Dieser Verlauf der Anlagerung von Jodmethyl läßt sich mit der Methylenformel I nicht zwanglos erklären, dagegen wird er ohne weiteres verständlich, wenn wir für die blaue Base die Struktur XII zugrunde legen. Eine Anhydrobase von solcher Kon-

Digitized by Google

stitution kann aus dem Pyridiniumjodid XI bei der Zersetzung durch Alkali hervorgehen, sobald man sich vorstellt, daß die zugehörige Ammoniumhydroxydbase direkt Wasser abspaltet, indem ihr Hydroxyl mit dem benachbarten Iminowasserstoffatom austritt, ehe eine Umlagerung zur Pseudobase und darauf folgend die Wasserabspaltung mit der Methylgruppe eintreten kann.



In diesem Zusammenhange erscheint es auffallend, daß das analog gebaute Pyridiniumjodid V mit Alkali eine normale, gelbbraune Methylen-dihydropyridinbase liefert. Offenbar ist in der Verbindung XI (bzw. in ihrer Ammoniumhydroxydbase) das Iminowasserstoffatom durch den am gleichen Stickstoff haftenden Phenylrest in seiner Haftfestigkeit wesentlich gelockert, während jenes der Methyliminogruppe in V zu fest am Stickstoff gebunden ist.

Nach der neuen Auffassung haben wir in der blauen Base von Schneider und Seebach den ersten Vertreter einer neuen, bisher noch unbekannten Gruppe von Verbindungen zu sehen, der Pyridin-imine. Die durch die Formel XII repräsentierte Verbindung wäre danach als *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridin-phenylimin* zu bezeichnen. Mit einer solchen Konstitution lassen sich die Eigenschaften der blauen Base bisher am besten deuten. Die tiefe Farbe würde auf die Anwesenheit der neuartigen Gruppierung $\equiv N{=}N-$, für welche chromophore Natur durchaus wahrscheinlich ist, zurückzuführen sein. Diejenigen Reaktionen, die mit der ursprünglich in Betracht gezogenen Me-

Digitized by Google

thylenform in Einklang stehen, wie das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, ferner gegen Schwefelkohlenstoff und besonders gegen Phenylisocyanat, werden ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß die Verbindung in ihren Lösungen auch *tautomer*, wie oben in den Formulierungen angedeutet, nach dieser Methylenform I zu reagieren vermag. Im Zusammenhang mit einer desmotropen Umlagerung XII ⟶ I steht wohl auch die in gewissen Lösungsmitteln beobachtete Veränderlichkeit der blauen Base, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

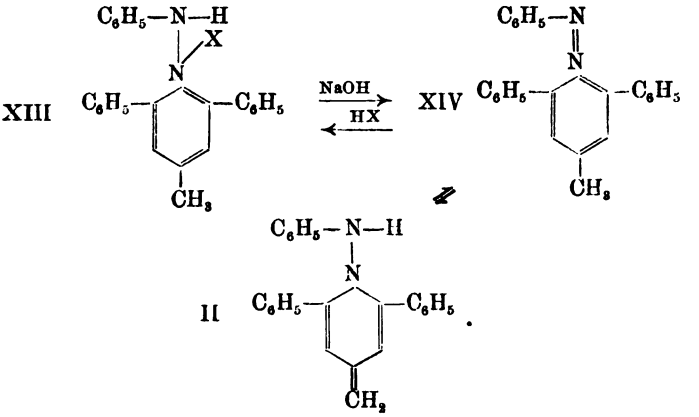
Falls die Pyridin-iminformel für die untersuchte Verbindung zutrifft, dann mußte es möglich sein, aus analogen N-Phenylaminopyridiniumsalzen auch dann entsprechende farbige Anhydrobasen zu erhalten, wenn in *beiden* α-Stellungen zum Pyridinstickstoff Phenyle substituiert sind. Zur Nachprüfung dieser Folgerung wurde zunächst die Umsetzung des vor kurzem dargestellten *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumjodids*[1]) mit *Phenylhydrazin* studiert. Wider Erwarten stellten sich dabei der Gewinnung des mit der Verbindung XI isomeren *Methyl-4-diphenyl-2, 6-pyridiniumsalzes XIII* Schwierigkeiten entgegen. Phenylhydrazin wirkt zwar auf dieses symmetrische Pyryliumjodid leicht ein, aber ein Pyridiniumjodid kann bei der Reaktion nicht direkt isoliert werden. Erst nachdem der Mechanismus der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid inzwischen in seinen einzelnen Phasen erkannt worden war[2]), wurde es möglich, auch hier die Reaktion so zu leiten, daß die gewünschte Pyridiniumverbindung entsteht. Behandelt man das Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumjodid in kalter alkoholischer Suspension vorsichtig mit Phenylhydrazin, so erhält man eine gelbliche Lösung, aus der Wasser und auch verdünntes Alkali nur eine amorphe gelbe Masse — vermutlich ein *Pyranol-phenylhydrazid* (vgl. unten) — ausfällt. Setzt man jedoch zur alkoholischen Lösung etwas Eisessig unter guter Kühlung hinzu und läßt einige Zeit in der Kälte stehen, so bildet sich aus dem Hydrazid in der Lösung das *Pyridiniumsalz XIII*, das auf Zusatz von Äther als Jodid ab-

[1]) W. Schneider u. A. Ross, B. 55, 2780 (1922).

[2]) Vgl. die nachfolgende Abhandlung von W. Schneider und W. Müller.

Digitized by Google

geschieden werden kann. Alkali setzt nun aus dem Pyridiniumsalz wirklich auch hier wieder eine *blaue*, in der Farbe mit der Base von Schneider und Seebach vollkommen übereinstimmende isomere, krystallisierte *Anhydrobase* in Freiheit. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht das *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin-phenylimin XIV* durchaus der *Methyl-2-base*; so bildet es mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ebenfalls ein dunkelrotes komplexes Silbersalz und verhält sich auch



gegen Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und besonders auch gegen Phenylisocyanat wie die isomere Base XII, d. h. es vermag also wie jene nach einer desmotropen Methylenform, eben jener (II), welche Schneider und Seebach ursprünglich für ihre zuerst entdeckte blaue Base in Betracht gezogen hatten, tautomer zu reagieren. Mit Säuren erhält man auch aus diesem Pyridin-imin glatt die hellgelben Pyridiniumsalze (XIII).

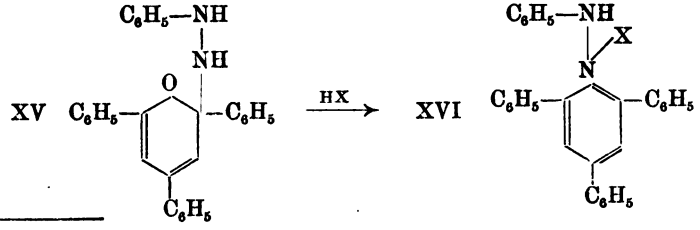
W. Schneider und F. Seebach hatten auf Grund eines negativ verlaufenen Reagierglasversuches, bei dem sie feststellten, daß das Umsetzungsprodukt aus *Triphenyl-2,4,6-pyryliumjodid* und *Phenylhydrazin* mit Alkali keine blaue Base liefert, geschlossen, daß die Methylgruppe in ihrem Pyridiniumsalz für das Zustandekommen der von ihnen entdeckten blauen Base wesentlich sei.[1]) Sie hatten dabei ohne nähere Prüfung das beobachtete Umsetzungsprodukt für ein Pyridiniumjodid gehalten, wie es unter gleichen Bedingungen aus dem Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid ohne weiteres glatt gebildet wird.

[1]) B. 54, 2298 (1921).

Digitized by Google

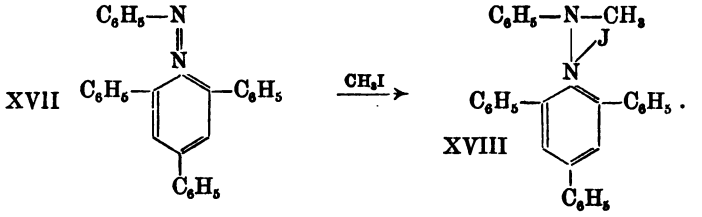
Die eben dargelegten Ergebnisse der genaueren Untersuchung der blauen Base zusammen mit den schon erwähnten, in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Erfahrungen beim Studium des Verlaufes der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Pyryliumsalz boten den Anlaß, den Versuch mit dem Triphenyl-pyryliumjodid einer Nachprüfung zu unterziehen. Dabei ergab sich denn, daß das erwähnte Umsetzungsprodukt dieses Salzes mit Phenylhydrazin ein Gemenge von Phenylhydrazinjodid mit einer gelben jodfreien Substanz war. In diesem Falle entsteht ebensowenig wie aus der Methyl-4-pyrylium-Verbindung überhaupt ein Pyridiniumsalz; die gelbe, krystallisierte Substanz hat vielmehr die Zusammensetzung eines *Pyranol-phenylhydrazids* (*α-Phenylhydrazid*), dem unter Vorbehalt die Struktur XV zuerteilt sei.[1]) Kocht man dieses Hydrazid mit Eisessig (oder Ameisensäure), so verwandelt es sich zum Teil in eine isomere Verbindung, wahrscheinlich unter Ringöffnung in ein *β*-Hydrazid, zum anderen Teil aber geht es in das *Pyridiniumsalz XVI* über; wenigstens läßt sich aus der erhitzt gewesenen Eisessiglösung durch Zusatz von wäßrigem Kaliumjodid das entsprechende Pyridiniumjodid gewinnen.

Wird nun die gekochte Eisessiglösung mit verdünntem Alkali im Überschuß versetzt, so erhält man in der Tat wieder eine *tief blaue*, gut krystallisierende *Anhydrobase*, das *Triphenyl-2, 4, 6-pyridinphenylimin XVII.* Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich vollkommen eindeutig aus der Tatsache, daß sie Jodmethyl in glatter Reaktion anlagert und dabei das gleiche N-Methyl-phenylamino-(-triphenyl-pyridiniumjodid) XVIII liefert, welches man auch direkt aus dem Triphenyl-2,4,6-pyryliumsalz durch Umsetzung mit asymmetr. Methylphenylhydrazin gewinnen kann.



[1]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google



In ihren Eigenschaften gleicht die *Triphenylbase* einerseits den zuvor besprochenen *Methyl-diphenyl*-Verbindungen, z. B. bildet sie durch Addition von Säuren, auch von schwachen wie Kohlensäure, glatt die entsprechenden quartären Pyridiniumsalze und liefert auch ein komplexes, hier violettes Silbersalz mit Silbernitratammoniak. Andererseits zeigt sie aber auch charakteristische Unterschiede, vor allem in ihrem Verhalten gegenüber *Schwefelkohlenstoff* und *Phenylisocyanat*. Letzteres Reagens entfärbt zwar ihre ätherische Lösung sofort, eine schwer lösliche, den orangefarbenen Additionsprodukten der methylierten Basen entsprechende Isocyanatverbindung entsteht jedoch nicht. Anscheinend bildet sich dabei irgendeine lockere Anlagerung, denn beim langsamen Eindunsten der entfärbten Lösung an der Luft wird die blaue Verbindung wieder regeneriert. In Schwefelkohlenstoff löst sich die *Triphenylbase* mit blauer Farbe auf, diese Lösung ist einige Zeit haltbar, um dann allmählich nach gelb zu verblassen, während die zunächst auch blauen Schwefelkohlenstofflösungen der *Methyl-diphenyl-pyridinimine* sich alsbald, nach wenigen Minuten, tief rot färben. Dieser Unterschied ist eine weitere Stütze für die oben vermutete Tautomerie der letzteren nach ihren Methylen-dihydropyridinformen; eine solche Tautomerie kommt ja bei dem Triphenyl-pyridin-imin nicht in Betracht.

Einen weiteren auffälligen Unterschied beobachten wir auch in dem optischen Verhalten der *Methyl-diphenyl-basen* einerseits und der *Triphenyl*-Verbindung andererseits in verschiedenen Lösungsmitteln. Diese löst sich in allen, nicht mit ihr reagierenden organischen Flüssigkeiten wie Benzol, Pyridin, Chloroform, Äther, Äthyl- und Methylalkohol mit der gleichen, etwas violettstichig blauen Farbe auf, und die Lösungen sind auch bei Luftzutritt in ihrem Farbton tagelang unverändert haltbar, verändern sich auch beim Kochen nicht. Dahingegen besitzen

Digitized by Google

die Lösungen der Methyl-diphenyl-pyridin-imine in den verschiedenen Mitteln zum Teil stark verschiedene Färbungen. Benzol und Pyridin lösen sie mit rein blauer Farbe, Chloroform und Äther bei größerer Konzentration schon mit einem eben merklichen violetten Stich, Aceton violettblau, Äthylalkohol violett und Methylalkohol sogar violettrot. Einige dieser Lösungen verändern sich schon in der Kälte mehr oder weniger bald, und zwar auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff. Die ätherische Lösung wird besonders rasch, schon nach etwa $^1/_2$ Stunde, mißfarbig, die Lösungen in Benzol, Chloroform, Pyridin und Aceton halten die Farbe mehrere Stunden. Nach längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur, rasch in der Siedehitze werden sie gelbbraun. Aus den zersetzten Lösungen ließen sich definierte Produkte nicht fassen. Auffallenderweise sind die violetten Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol in der Kälte ziemlich haltbar. Höchstwahrscheinlich beruht auch diese Veränderlichkeit der Methyl-diphenyl-basen in gewissen Lösungen im Gegensatz zur Haltbarkeit der entsprechenden Triphenylbasen-Lösungen darauf, daß sie die Pyridin-imin-Formen im Gleichgewicht mit geringen Mengen der desmotropen Methylendihydropyridine enthalten, die ihrerseits ja, wie wir wissen, einen höchst unbeständigen Verbindungstypus darstellen. In den violetten alkoholischen Lösungen sind die Pyridin-imine vielleicht durch ausgesprochene *Solvatbildung* stabilisiert.

In den *Pyridin-iminen* lernen wir einen eigenartigen, neuen Typus von Verbindungen kennen, deren besondere Eigenschaften an die Gegenwart einer „*azoiden*" Gruppe $\equiv N{=}N$ geknüpft zu sein scheinen. Wir nehmen in ihnen ein fünfwertiges und ein dreiwertiges Stickstoffatom miteinander verbunden an. Wenn auch die Annahme eines derartig gebundenen Stickstoffatoms in manchem vom Standpunkt der modernen Valenzlehre Bedenken erregen könnte, so ist doch darauf hinzuweisen, daß diese Annahme hier mit dem gleichen Recht zulässig ist, wie etwa bei den *Aminoxyden* $R_3N{=}O$ und wie die eines fünfwertigen Phosphors in den *Phosphin-phenyliminen* $R_3P{=}N{-}C_6H_5$ von Staudinger[1]), Verbindungen, mit denen die Pyridin-imine formal durchaus vergleichbar erscheinen. Zudem hat ja Stau-

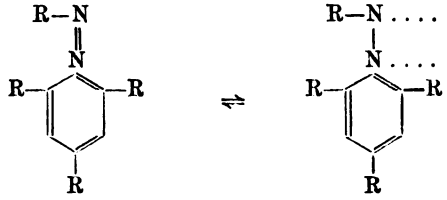
[1]) Helv. II, 635 (1919); C. 1920, I, 624.

Digitized by Google

dinger neuerdings noch weitere Verbindungen dargestellt, in denen der Stickstoff nicht ionogen in fünfwertigem Zustande angenommen werden muß.[1]) Mit den Aminoxyden haben die Pyridin-imine das Verhalten gegenüber Säuren und Halogenalkylen gemeinsam: hier wie dort entstehen dabei quartäre Ammoniumsalze.

Der Zweistickstoffkomplex der Pyridin-imine weist übrigens in seinem chemischen Charakter einen merkwürdig weitgehenden Parallelismus von vielleicht mehr als formaler Bedeutung auf mit dem einen dreiwertigen Stickstoffatom der Amine. Wie dieses besitzt auch er die Fähigkeit durch Anlagerung von Säuren bzw. Halogenalkylen Ammoniumsalze zu bilden. Natürlich könnte man diese Reaktion einfach auf eine Addition an die N=N-Doppelbindung zurückführen, die ja im Endeffekt tatsächlich auch statthat. Aber die Parallele geht soweit, daß die Pyridin-imine imstande sind, wie aus der Bildung der komplexen Silbersalze vom Typus des Diaminsilbernitrats hervorgeht, die Amine in ihren Komplexverbindungen zu ersetzen. Offenbar ist es hier die eigenartige N_2-Gruppe in ihrer Gesamtheit, die dabei den Aminstickstoff in seiner Rolle vertritt.

Es liegt der Gedanke nahe, im Molekül der Pyridin-imine je eine *freie Valenz* an den beiden Stickstoffatomen anzunehmen, sie also als zweiwertige Radikale mit einem zweiwertigen und einem vierwertigen Stickstoff zu formulieren, oder wenigstens eine Valenztautomerie im Sinne der beiden nachstehenden Formeln:



in Betracht zu ziehen, ähnlich wie sie H. Wieland beim N,N'-Trimethyl-indamin[2]) und O. Mumm bei den Pyridonmethiden[3]) zwischen Radikal und Stickstoff- bzw. Stickstoff-kohlenstoff-chinoid diskutieren. Gegen Sauerstoff sind die neuen

[1]) Vgl. die sog. Nitrene, Helv. II, 554 (1919).
[2]) B. 55, 1806 (1922). [3]) B. 56, 2302 (1923).

Digitized by Google

Basen nun recht wenig empfindlich. Die Benzollösung der *Triphenyl*-Verbindung hält ihre Farbe in einer Sauerstoffatmosphäre tagelang unverändert, allmählich wird sie jedoch auch mißfarbig und absorbiert dann sehr langsam Sauerstoff. Schließlich erhält man nach etwa 10 Tagen eine gelbbraune Lösung, die noch nicht näher untersucht wurde. Stickoxyd dagegen, das spezifische Reagens auf Stickstoffradikale, wird von den Lösungen aller drei beschriebenen Pyridin-imine sehr lebhaft absorbiert, ohne daß die Absorption, die nach Aufnahme von 2—3 Molekülen des Gases sich stark zu verlangsamen pflegt, zu definierten Reaktionsprodukten führt. Es entstehen vielmehr braungelbe, harzige Massen, die sich aus dem Benzol abscheiden. Einen sehr charakteristischen und eigenartigen Verlauf nimmt die Stickoxydabsorption bei dem unsymmetrischen *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridin-phenylimin.* Während sie bei den beiden anderen Basen ganz stetig vor sich geht, nimmt diese Verbindung zunächst wie jene das Gas rasch auf; wenn ungefähr ein Molekül absorbiert und die Farbe der Benzollösung fast schwarz geworden ist, verlangsamt sich die Reaktion sehr stark und hört während mehrerer Minuten nahezu auf, um dann ganz plötzlich erneut mit großer Geschwindigkeit wieder einzusetzen. Dabei tritt sofort Aufhellung der Farbe ein und, wenn insgesamt 2—3 Moleküle absorbiert sind, wird die Absorption wieder sehr träge, ohne einem bestimmten Endpunkte zuzustreben. Die Gestalt der Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit macht in diesem Falle durchaus den Eindruck, als ob es sich um einen autokatalytischen Vorgang handele. Offenbar wirken geringe Mengen der Base, die noch nicht das 1. Molekül Stickoxyd addiert haben, verzögernd auf die weitere Absorption ein. Die Einwirkung von Stickoxyd auf die Pyridin-imine soll Gegenstand weiterer Untersuchung sein.

Über weitere Pyridin-arylimine mit zum Teil besonderen, merkwürdigen Eigenschaften, die unter Verwendung von substituierten Phenylhydrazinen und von Naphthylhydrazinen wie auch aus anderen Pyrylium-Verbindungen bereitet werden konnten, soll demnächst berichtet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Mitteln, welche die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, aus-

Digitized by Google

geführt. Den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gebührt besonderer Dank für die Überlassung größerer Mengen von Essigsäure-anhydrid und Acetophenon.

Beschreibung der Versuche.

I. N-substituierte Methylen-2-diphenyl-4,6-dihydropyridine; bearbeitet von *Wilhelm Doenhardt* und *Otto Süssenguth.*

N-Phenyl-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid) (III). (D.)

10 g des roten Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodids wurden in 50 ccm heißem Benzol aufgeschlämmt und mit Anilin in geringem Überschuß versetzt. Das Salz löst sich alsbald und aus der gelben Lösung krystallisiert das Pyridiniumjodid in gelben Prismen aus. Mit viel siedendem Wasser umkrystallisiert und bei etwa 120° getrocknet schmilzt es bei 243°. Es löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, nur schwer in heißem Benzol und in viel kochendem Wasser. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,2194 g Subst.: 0,5146 g CO_2, 0,0886 g H_2O. — 0,3065 g Subst.: 8,8 ccm N (26°, 755 mm). — 0,2230 g Subst.: 0,1188 g AgJ.

$C_{24}H_{20}NJ$	Ber.	C 64,14	H 4,48	N 3,14	J 28,26
	Gef.	„ 64,00	„ 4,52	„ 3,14	„ 28,79.

Aus der alkoholischen Lösung des Pyridiniumjodids wird erst durch konzentrierteres Alkali (Natronlauge 1:3) die *Methylenbase* als rotbrauner, amorpher Niederschlag gefällt. Ihre Farbe geht beim Aufbewahren in der alkalischen Mutterlauge, schneller beim Absaugen und Trocknen des Niederschlages in ein schmutziges Braun bis Schwarz über. Die frisch gefällte Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren leicht und vollständig unter Rückbildung der Pyridiniumsalze wieder auf, auch von Äther wird sie vollständig gelöst, die gealterte und vor allem die getrocknete Substanz wird von Äther nur noch teilweise aufgenommen und der ätherlösliche Teil kann der Lösung durch Säuren auch nur zum Teil entzogen werden, ein anderer Teil scheidet sich dabei harzig aus dem Äther ab. Es war nicht möglich, die rote Base zum Krystallisieren zu veranlassen.

Digitized by Google

In Schwefelkohlenstoff löst sich die frisch bereitete Base mit sofort auftretender violettroter Farbe und bildet dabei eine in Äther unlösliche Verbindung mit diesem Reagens. Mit Phenylsenföl und Phenylisocyanat vereinigt sie sich zu ganz analogen Produkten, wie sie vor kurzem aus einfachen N-Alkyl-methylen-dihydropyridinen erhalten worden sind.[1])

Die *Schwefelkohlenstoffverbindung* erhält man aus der frisch bereiteten ätherischen Lösung der Methylenbase auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff als dunkelrotes, bei 200° schmelzendes Pulver. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung nicht den krystallisierten Verbindungen, die die Methylenbasen aus Picolin-jodalkylaten mit Schwefelkohlenstoff liefern[2]). Die Analysen deuten vielmehr, ebenso wie auch die Molekulargewichtsbestimmungen, auf eine Formel $C_{50}H_{40}O_2N_2S_3$ hin.[3]) Danach reagieren hier zwei Moleküle der Base mit zwei Molekülen Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und zugleich unter Aufnahme von Sauerstoff. In der Tat spaltet auch die trockne Substanz beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß noch merkbar Schwefelwasserstoff ab. Mineralsäuren verwandeln die rote Verbindung in hellgelbe bis braune, schon durch Wasser wieder leicht zerlegbare Salze. Aus der Lösung in Eisessig schied Überchlorsäure ein gelbes, amorphes *Perchlorat* ab, das nach vorausgehendem Sintern bei 170° schmolz und den erwarteten Gehalt von je einem Atom Chlor auf je einen Stickstoff der obigen Elementarformel aufwies.

Die *Phenylsenföl-Verbindung* $C_{24}H_{19}N \cdot C_7H_5NS$ krystallisiert aus der Ätherlösung der Methylenbase nach Zugabe von Phenylsenföl in roten Nadeln analysenrein. Mit Mineralsäuren bildet sie gelbe, sehr leicht hydrolysierbare Salze, ist im übrigen aber gegen Säuren und Alkalien auch in der Hitze außerordentlich beständig.

0,2687 g Subst.: 0,8021 g CO_2, 0,1286 g H_2O. — 0,2209 g Subst.: 12,4 ccm N (25°, 744 mm). — 0,2814 g Subst.: 0,1467 g $BaSO_4$.

$C_{31}H_{24}N_2S$	Ber. C 81,53	H 5,30	N 6,14	S 7,02
	Gef. „ 81,44	„ 5,28	„ 6,06	„ 7,16.

0,1944 g Subst.: in 18,02 g Naphthalin (kryoskop.) $\Delta = 0{,}16°$.

$C_{31}H_{24}N_2S$ Ber. Mol.-Gew. 456 Gef. 465.

Die *Phenylisocyanat-Verbindung*, aus der zuvor sorgfältig, aber möglichst rasch getrockneten ätherischen Basenlösung bereitet, bildet ziegelrote Prismen vom Schmelzp. 233°. Sie ist ebenfalls

[1]) W. Schneider, K. Gaertner u. A. Jordan, B. 57, 523 (1924).

[2]) W. Schneider, K. Gaertner u. A. Jordan, a. a. O.

[3]) Die analytischen Belege finden sich in der Dissertation von Wilhelm Doenhardt, Jena 1922.

Digitized by Google

gegen Alkalien und Säuren sehr beständig und gibt mit letzteren hellfarbige Salze. Kaliumpermanganat oxydiert in wäßriger Aufschlämmung die freie Verbindung sofort, dagegen in Gegenwart von Säuren, d. h. also die Salze, nur sehr langsam.[1])

0,2229 g Subst.: 0,6879 g CO_2, 0,1110 g H_2O. — 0,2043 g Subst.: 12,3 ccm N (27°, 750 mm).

$C_{31}H_{24}ON_2$	Ber. C 84,51	H 5,49	N 6,36
	Gef. „ 84,20	„ 5,57	„ 6,52.

N-Benzyl-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid) (IV). (D.)

Das Salz entsteht bei der Einwirkung von Benzylamin auf das Pyryliumjodid unter den gleichen Bedingungen wie sein Analogon aus Anilin. Es krystallisiert aus Alkohol in rhombenförmigen, gelben Blättchen und schmilzt bei 212°. In Benzol und in Wasser ist es schwer löslich. Die Ausbeute betrug 80 Proc. d. Th.

0,2504 g Subst.: 0,5942 g CO_2, 0,1144 g H_2O. — 0,2626 g Subst. 7,6 ccm N (25°, 751 mm). — 0,1848 g Subst.: 0,0924 g AgJ.

$C_{25}H_{22}NJ$	Ber. C 64,79	H 4,78	N 3,02	J 27,39
	Gef. „ 64,74	„ 5,11	„ 3,18	„ 27,10.

Die zugehörige *Methylenbase* entsteht als gelbbraune, amorphe Fällung aus der alkoholischen Lösung des Jodids mit starkem Alkali und zeigt eine ähnlich große Veränderlichkeit wie die der N-Phenyl-pyridinium-Verbindung. Ihre braune, ätherische Lösung gibt mit Schwefelkohlenstoff wieder eine rote, amorphe, schwefelhaltige Substanz, die aber nicht näher untersucht wurde.

Mit *Phenylsenföl* werden rote Nadeln vom Schmelzp. 193° erhalten.

0,2311 g Subst.: 0,6911 g CO_2, 0,1139 g H_2O. — 0,2317 g Subst.: 12,5 ccm N (25°, 744 mm). — 0,2149 g Subst.: 0,1082 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{26}N_2S$	Ber. C 81,65	H 5,57	N 5,92	S 6,82
	Gef. „ 81,58	„ 5,52	„ 5,86	„ 6,92.

Phenylisocyanat bildet mit der getrockneten ätherischen Lösung der Base ebenfalls eine Additionsverbindung. Fleischrote Nädelchen vom Schmelzp. 195°.

0,2056 g Subst.: 0,6367 g CO_2, 0,1047 g H_2O. — 0,2271 g Subst.: 13 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{32}H_{26}ON_2$	Ber. C 84,54	H 5,77	N 6,16
	Gef. „ 84,49	„ 5,71	„ 6,23.

[1]) Vgl. B. 57, 524 (1924).

Digitized by Google

N-Methylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid) (V). (D.)

Eine heiße Aufschlämmung von 10 g des Pyryliumjodids in 100 ccm Benzol wurde tropfenweise und unter Umrühren mit Methylhydrazin versetzt. Das rote Pyryliumjodid verschwand dabei alsbald und an seiner Stelle schied sich das Pyridiniumjodid in gelben, prismatischen Nadeln ab. Es ließ sich aus viel kochendem Wasser umkrystallisieren und schmolz dann bei 180°. Ausbeute 70 Proc. d. Th.

0,2231 g Subst.: 0,4635 g CO_2, 0,0971 g H_2O. — 0,1974 g Subst.: 12,5 ccm N (25°, 750 mm). — 0,2539 g Subst.: 0,1491 g AgJ.

$C_{19}H_{19}N_2J$	Ber.	C 56,72	H 4,76	N 6,97	J 31,56
	Gef.	„ 56,68	„ 4,87	„ 6,93	„ 31,24.

Bei der Zersetzung der wäßrigen Lösung des Jodids mit starker Natronlauge erhält man eine harzige, gelbbraune, ebenfalls sehr veränderliche *Base*. Ihre frische ätherische Lösung gibt mit Schwefelkohlenstoff einen fahl violettroten, amorphen Niederschlag, mit Phenylsenföl und mit Phenylisocyanat wieder krystallisierte Abscheidungen.

Die *Phenylsenföl-Verbindung* ist gelb und schmilzt bei 164°.

0,1993 g Subst.: 0,5564 g CO_2, 0,0782 g H_2O. — 0,1992 g Subst.: 18,2 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{26}H_{23}N_3S$	Ber.	C 76,24	H 5,62	N 10,27
	Gef.	„ 76,17	„ 5,53	„ 10,30.

Die *Phenylisocyanat-Verbindung* besitzt eine grünlichgelbe Farbe und einen Schmelzp. von 242°.

0,2303 g Subst.: 0,6697 g CO_2, 0,1237 g H_2O. — 0,2098 g Subst.: 0,6108 g CO_2, 0,1041 g H_2O. — 0,2056 g Subst.: 19,8 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{26}H_{23}ON_3$	Ber.	C 79,35	H 5,89	N 10,69
	Gef.	„ 79,33, 79,42	„ 6,01, 5,99	„ 10,70.

Beide Additionsprodukte gleichen in ihrem Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien, wie auch gegenüber Kaliumpermanganat durchaus denen der beiden zuvor beschriebenen Methylen-dihydropyridine.

N-Methyl-phenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid) (VI). (O. S.)

Die Umsetzung des Pyryliumjodids mit asymm.-Methyl-phenylhydrazin führt in Alkohol als Reaktionsmedium glatter zum Pyridiniumsalz als in dem bisher stets benutzten Benzol. 15 g Pyryliumjodid werden in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol zum Sieden erhitzt und nach und nach 5 g Methyl-phenylhydrazin,

Digitized by Google

mit etwas Alkohol verdünnt, hinzugefügt. Das Gemisch wird dann noch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit orangegelbe Krystalle des Pyridiniumjodids aus. Das Salz kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und schmilzt bei 167°. Die Ausbeute beträgt 18 g, ist also fast quantitativ.

0,2642 g Subst.: 0,6059 g CO_2, 0,1170 g H_2O. — 0,2175 g Subst.: 11,0 ccm N (22°, 760 mm). — 0,2928 g Subst: 0,1443 g AgJ.

$C_{25}H_{23}N_2J$	Ber. C 62,76	H 4,81	N 5,84	J 26,57
	Gef. „ 62,55	„ 4,98	„ 5,86	„ 26,64.

Verdünnte Natronlauge, auch schon wäßrige Natriumacetatlösung zersetzen das Pyridiniumjodid, wenn man seine alkoholische Lösung mit ihnen vermengt, unter Abscheidung einer amorphen, flockigen, *gelben Base*. In ganz frisch bereitetem Zustande zeigt diese die typischen Reaktionen der Methylen-dihydropyridine. In Schwefelkohlenstoff löst sie sich z. B. mit violettroter Farbe auf, aber schon einige Minuten nach ihrer Isolierung beobachtet man diese Farbreaktion nicht mehr. Auch ist sie dann nur noch zum kleinen Teil in Äther und in Säuren löslich.

Zur Gewinnung der *Phenylsenföl-Verbindung* wird die wie angegeben frisch gefällte Base rasch in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser ebenfalls rasch gewaschen und dann mit Phenylsenföl versetzt. Aus der rot gewordenen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit unter Umständen nach Abdampfen eines Teiles des Äthers feine, hellrote Nadeln ab. Sie schmelzen bei 171°. Die Ausbeute an dem Produkt ist nur gering, offenbar infolge der raschen Veränderung der Base. So wurden z. B. aus 2 g Pyridiniumjodid nur 0,1 g der Senfölverbindung gewonnen. Diese selbst ist wieder sehr beständig und bildet mit Mineralsäuren schwach gelbe Salze.

0,1152 g Subst.: 0,3329 g CO_2, 0,0596 g H_2O. — 0,1516 g Subst.: 11,3 ccm N (11°, 749 mm). — 0,1625 g Subst: 0,0806 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{27}N_3S$	Ber. C 79,17	H 5,55	N 8,67	S 6,60
	Gef. „ 78,84	„ 5,78	„ 8,83	„ 6,82.

Mit *Phenylisocyanat* reagiert die frisch gefällte und in Äther aufgenommene Base zwar auch, wie aus dem Farbumschlag hervorgeht. Darstellen läßt sich die Additionsverbindung aber nicht, weil dazu zuvor ein Trocknen der ätherischen Lösung erforderlich ist. Dabei verändert sich die Base aber schon in einem Maße, daß sie ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Isocyanat völlig einbüßt.

N-Diphenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid) (VII). (O. S.)

Die Bildung dieses Salzes vollzieht sich am besten in einem Gemisch von Alkohol und Äther. 3 g des Pyryliumjodids werden in 50 ccm dieser Flüssigkeit (1 Teil Alkohol auf 2 Teile Äther)

Digitized by Google

suspendiert und mit 2 g asymm.-Diphenylhydrazin etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das rote Jodid verschwindet und dafür scheiden sich kompakte, gelbe Krystalle des Pyridiniumjodids ab. Ausbeute 4,5 g. Zur Reinigung wird in wenig Alkohol gelöst und die Krystallisation durch Zusatz der gleichen Menge Äther bewirkt. Schmelzp. 137°.

0,1479 g Subst.: 0,3605 g CO_2, 0,0636 g H_2O. — 0,1406 g Subst.: 0,0607 g AgJ.

$C_{30}H_{25}N_2J$	Ber. C 66,66	H 4,63	J 23,52
	Gef. „ 66,50	„ 4,81	„ 23,34.

Die durch verdünnte Natronlauge aus der alkoholischen Lösung des Jodids fällbare amorphe, flockige, *gelbe Base* ist ein wenig beständiger, als jene aus der vorigen Pyridinium-Verbindung, aber auch noch recht rasch veränderlich. In frischem Zustande löst sie sich in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

Die *Phenylsenföl-Verbindung* erhält man am besten auf folgendem Wege. Eine kleine Probe des Pyridiniumjodids wird in Alkohol gelöst und dazu einige Tropfen Phenylsenföl gegeben; darauf fügt man unter Umschütteln ein paar Tropfen starker Natronlauge (1 : 3) zu. Sogleich erfolgt eine ölige rote Abscheidung, die durch Zusatz von weiteren Mengen Äther und Erwärmen in Lösung gebracht wird. Aus der wenn nötig filtrierten ätherischen Lösung scheidet sich die Senföl-Verbindung in dunkelroten Krystallblättchen vom Schmelzp. 124° ab. In ihren Eigenschaften gleicht sie durchaus den entsprechenden Additionsprodukten der anderen Methylendihydropyridine.

0,1972 g Subst.: 0,5860 g CO_2, 0,0962 g H_2O. — 0,1699 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 751 mm). — 0,1706 g Subst.: 0,0713 g $BaSO_4$.

$C_{37}H_{29}N_3S$	Ber. C 81,17	H 5,30	N 5,86	S 7,67
	Gef. „ 81,07	„ 5,46	„ 5,74	„ 7,76.

Mit *Phenylisocyanat* tritt auch hier bei der frischen ätherischen Basenlösung Reaktion ein, das Produkt ist aber aus dem gleichen Grunde wie im voraufgehenden Falle bisher nicht zu fassen gewesen.

II. Über Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridin-phenylimin (XII); bearbeitet von *Helene Nitzsche, Albert Ross* und *Alfred Sack.*

Farbe und Beständigkeit der Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln.

Es war früher[1]) bereits darauf hingewiesen worden, daß die im krystallisierten Zustand vollkommen haltbare Verbindung sich in ihren Lösungen allmählich verändert, daß weiter die

[1]) B. 54, 2297 (1921).

Digitized by Google

Farbe ihrer Lösungen je nach dem Lösungsmittel differiert. In der nachstehenden Tabelle seien darüber einige genauere Angaben zusammengestellt. Auffallend ist besonders die stark nach rot verschobene Farbe der alkoholischen Lösungen und merkwürdigerweise erwiesen sich gerade diese Lösungen im Gegensatz zu den blauen in anderen Lösungsmitteln als verhältnismäßig beständig. Vom Luftsauerstoff ist die Selbstzersetzung der Substanz in den Lösungen nicht merklich abhängig, sie verläuft unter einer Stickstoffatmosphäre mit der gleichen Geschwindigkeit. Beim Eindunsten der völlig zersetzten ätherischen Lösung hinterbleibt ein brauner, harzig öliger Rückstand, der, wie die Chlorkalkprobe des Wasserdampfdestillates bewies, Anilin enthält. Weitere definierte Produkte der Zersetzung konnten bisher nicht isoliert werden.

Lösungsmittel	Farbe		Zerstörung der Farbe	
	verdünnt	konzentriert	in der Kälte	beim Sieden
Benzol	blau	blau	nach 5—6 Stdn.	nach $^1/_2$—1 Min.
Pyridin	blau	blau	„ 20—24 „	sofort
Chloroform	blau	violettstichig	„ 3—4 „	nach ca 10 Min.
Äther	blau	violettstichig	„ $\frac{1}{2}$—1 „	„ 20—25 „
Aceton	violettblau	blaustichig-violett	„ 20—24 „	„ 6—8 „
Äthylalkohol	violett	rotviolett	tagelang haltbar	„ 15—20 „
Methylalkohol	rotviolett	violettrot	tagelang haltbar	„ 1—$1^1/_2$ Std.

Verhalten gegen salpetrige Säure (R.).

Die Lösung der blauen Base in wenig Alkohol wurde mit einer konzentr. wäßrigen Natriumnitritlösung vermengt und zu dem Gemisch tropfenweise unter Umschwenken Salzsäure gegeben. Dabei setzt sich an den Gefäßwänden ein teils harziges, teils amorph festes, braunes Produkt an. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wurde es gleich im Gefäß mit Wasser mehrmals verrieben, dekantiert und schließlich isoliert und getrocknet. Es bildet ein amorphes, nicht krystallisierbares Pulver, das die Liebermannsche Nitrosoreaktion liefert und annähernd den für eine Nitroso-Verbindung der Base erwarteten Stickstoffgehalt aufweist. Basische Eigenschaften sind nicht erkennbar. Infolge der unerquicklichen Eigenschaften wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Auch mit Hilfe gasförmigen Stickstofftrioxyds, das in die alkoholische bzw. benzolische Lösung der blauen Base eingeleitet wurde, konnte nur ein ähnliches braunes, amorphes Reaktionsprodukt erhalten werden.

Digitized by Google

Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföl (R.).

Versetzt man eine ätherische Lösung der blauen Base mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, so färbt sie sich ganz allmählich tiefrot. Eine Abscheidung des Reaktionsproduktes erfolgt jedoch nicht, auch nicht nach Einengen. Ähnlich sind die Erscheinungen bei Verwendung von Phenylsenföl, nur ist die Farbe mehr braunrot.

Beim Eindunsten der roten Schwefelkohlenstofflösung der Base hinterblieb ein roter lackartiger Rückstand. Er wurde abgekratzt, fein verrieben und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz gehalten. Eine Krystallisation der Substanz ließ sich nicht erzielen. Sie enthielt etwa 11 Proc. Schwefel und 7,5 Proc. Stickstoff, was keiner deutbaren Zusammensetzung entsprach, vermutlich handelt es sich um ein ähnliches Produkt, wie es aus der N-phenylierten Methylen-dihydropyridin-base von III erhalten worden war.

Verbindung mit Phenylisocyanat (IX). (R.)

1 g des Pyridin-phenylimins wird in Äther aufgeschlämmt und mit einigen Tropfen Phenylisocyanat versetzt. Unter geringer Erwärmung hellt sich die Farbe der Lösung allmählich auf. Nach wenigen Minuten ist die blaue Base vollständig aufgezehrt und an ihre Stelle sind orangerote Krystalltafeln getreten. Diese werden abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0,8 g. Schmelzp. etwas unscharf bei 130°. Die Isocyanat-Verbindung ist in Alkohol und Eisessig leicht; in Äther sehr schwer löslich. Zur Reinigung wird die gewonnene Substanzmenge in etwa 50 ccm Pyridin gelöst und die Lösung mit 200 ccm Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert die Verbindung wieder aus und besitzt jetzt einen scharfen Schmelzpunkt von 128,5°.

0,2153 g Subst.: 0,6286 g CO_2, 0,1040 g H_2O. — 0,2227 g Subst.: 19,0 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{38}H_{30}N_4O_2$	Ber.	C 79,40	H 5,26	N 9,75
	Gef.	„ 79,57	„ 5,40	„ 9,80.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid. (R.)

0,5 g der blauen Base werden mit 0,5 g entwässertem Natriumacetat in 5 ccm Essigsäure-anhydrid unter Erwärmen gelöst. Die zunächst gelbe Farbe der Lösung geht dabei in eine rötliche über. Darauf wird das Anhydrid durch kochendes, salzsäurehaltiges Wasser zerstört und die erkaltete, trübe Flüssigkeit mit Natronlauge im Überschuß gefällt. Die gelbbraune, amorphe Fällung ähnelt in höchstem Maße den veränder-

Digitized by Google

lichen Methylen-dihydropyridinen, besitzt wie jene keine Neigung zu krystallisieren und reagiert mit Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföl unter Bildung roter Lösungen. Eine krystallisierte Additions-Verbindung erhält man jedoch nur mit Phenylisocyanat. Auffallend ist der nur schwach basische Charakter des *N-Acetyl-phenyl-amino-(methyl-2-diphenyl-4,6-dihydropyridins)*, der offenbar auf die Substitution des Iminowasserstoffs durch die Acetylgruppe zurückzuführen ist. Die Substanz ist nur in konzentrierteren Säuren wieder in Lösung zu bringen.

Zur Bereitung der erwähnten *Phenylisocyanat-Verbindung* (X) nimmt man die frisch durch Natronlauge abgeschiedene Substanz in Äther auf, trocknet rasch über Kaliumcarbonat und versetzt mit Phenylisocyanat. Dabei hellt sich die dunkelbraune Farbe der Lösung sofort auf und nach starkem Einengen und Anreiben krystallisiert das orangerote Additionsprodukt aus. Es schmilzt bei 150°.

0,1823 g Subst.: 0,5351 g CO_2, 0,0912 g H_2O. — 0,1685 g Subst.: 12,2 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{33}H_{27}O_2N_3$	Ber. C 79,64	H 5,47	N 8,45
	Gef. „ 79,54	„ 5,59	„ 8,37.

Komplexsalz $(C_{24}H_{20}N_2)_2AgNO_3$. (A. S.)

1 g der blauen Base werden in alkoholischer Lösung tropfenweise mit einer ammoniakalischen Silberlösung, bereitet aus 1 g Silbernitrat, 10 ccm Wasser und überschüssigem Ammoniak versetzt. Die blaue Farbe der Lösung schlägt bald in eine rote um. Mit der Zugabe der Silberlösung wird so lange fortgefahren, bis ein feiner, roter Niederschlag sich abzusetzen beginnt. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man noch eine Weile stehen, saugt dann ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Die Verbindung ist feinkrystallinisch und schmilzt bei 168°. Zur Analyse muß sie von geringen Mengen (weniger als 1 Proc.) adsorbierten Ammoniaks befreit werden durch Erhitzen im Vakuum. Das Komplexsalz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich. Die alkoholische Lösung zersetzt sich ziemlich schnell unter Reduktion des Silbers. Durch alkoholisches Ammoniak erfolgt Lösung mit blauer Farbe, d. h. unter Freisetzung der Base aus dem Komplexsalz. Dasselbe ist der Fall beim Auflösen in Pyridin. Aus der blauen

Digitized by Google

Pyridinlösung scheidet sich auf vorsichtigen Wasserzusatz oder auch beim Verdunsten des Pyridins das Komplexsalz in gut ausgebildeten roten Kryställchen vom ursprünglichen Schmelzpunkt wieder ab.

0,1597 g Subst.: 0,3989 g CO_2, 0,0770 g H_2O. — 0,1766 g Subst.: 13,40 ccm N (16°, 751 mm). — 0,2862 g Subst.: 0,0369 g Ag.

$C_{46}H_{40}O_3N_5Ag$	Ber. C 68,39	H 4,78	N 8,31	Ag 12,80
	Gef. „ 68,15	„ 5,39	„ 8,85	„ 12,89.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridinphenylimin. (N.)

Behandelt man die blaue Base mit Jodmethyl in der Kälte, so löst sie sich unter geringer Erwärmung zunächst mit blauer Farbe darin auf. Alsbald wird die Flüssigkeit aber rotbraun und es beginnt die Abscheidung eines orangegelben Salzes. Nach beendeter Umsetzung destilliert man das überschüssige Jodmethyl zwecks Rückgewinnung vollständig ab, löst den harzdurchsetzten Rückstand in wenig Alkohol eben auf und versetzt mit Äther bis zur beginnenden Trübung. Es krystallisiert in reichlicher Menge ein gelbes, bei 200° schmelzendes Jodid aus, das nichts weiter als das der blauen Base entsprechende Pyridiniumjodid vorstellt.[1]) Das Filtrat von diesem Salze wird mit Wasser versetzt, der Alkohol und der Äther werden durch Kochen verjagt, von abgeschiedenen Harzen wird abfiltriert und schließlich mit einigen Tropfen wäßriger Jodkaliumlösung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich erneut orangefarbene Krystalle eines Jodids ab, die jedoch recht unscharf zwischen 152 und 157° schmelzen. Sie enthalten noch wechselnde Mengen des hochschmelzenden Jodids der blauen Base. Durch mehrfaches fraktioniertes Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich dieses, wenn auch nur mühsam entfernen, und man erhält schließlich ein einheitliches, bei 154° schmelzendes, orangerotes Salz, das mit Natronlauge eine gelbe, amorphe Base bildet.

Dieses Reaktionsprodukt aus Jodmethyl und der blauen Base enthält 1 Molekül Krystallalkohol. Treibt man diesen durch Erhitzen im Vakuum auf 100° aus, so steigt der Schmelzpunkt auf 167°. Eine Mischprobe mit dem mit Hilfe von asymm.-

[1]) Vgl. B. 54, 2296 (1921).

Digitized by Google

Methylphenylhydrazin aus Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid bereiteten *Pyridiniumsalz VI* ergab vollkommene Identität beider Jodide. Nachstehende Analysen wurden mit dem bei der Jodmethylanlagerung an die blaue Base bereiteten Präparat vom Schmelzp. 154° ausgeführt.

0,2017 g Subst.: 0,0194 g C_2H_6O.

$C_{25}H_{23}N_2J.C_2H_6O$ Ber. C_2H_6O 9,43 Gef. C_2H_6O 9,38.

0,1734 g der alkoholfreien Subst.: 0,0860 g AgJ.

$C_{25}H_{23}N_2J$ Ber. J 26,57 Gef. J 26,76.

III. Über Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin-phenylimin (XIV); bearbeitet von *Helene Nitzsche.*

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumjodid.[1])

Die direkte Umsetzung führt weder in Benzol, noch in Alkohol zur Bildung eines Pyridiniumsalzes. Die zu beobachtende farblose Krystallabscheidung besteht vielmehr nur aus Phenylhydrazinjodid. Dieselbe Verbindung tritt auch auf, wenn man die Komponenten in kaltem Alkohol aufeinander wirken läßt. Aus dem Alkohol fällt dann auf Wasserzusatz eine braune, harzige Masse aus — vermutlich ein Phenylhydrazid —, aus der keine Krystalle zu erzielen waren. Löst man diese Substanz in Eisessig und macht mit Natronlauge alkalisch, so bildet sich eine blaugraue bis blaugrüne Fällung, deren Farbe aber nach kurzer Zeit verblaßt. Eine haltbarere und rein blaue Färbung wurde folgendermaßen erzielt: Das Pyryliumjodid wurde in sehr wenig Alkohol kalt aufgeschlämmt, dazu die berechnete Menge Phenylhydrazin mit Alkohol verdünnt gegeben und die Mischung mit wenig Eisessig versetzt. Nach einigen Stunden fällt man dann mit Natronlauge (1 : 3) unter guter Kühlung. Kocht man die mit Eisessig versetzte alkoholische Reaktionslösung, so bleibt die blaue Farbe aus. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß das primäre Reaktionsprodukt — das Hydrazid — durch kalten Eisessig allmählich in die Pyridinium-Verbindung, welche mit Alkali ein blaues Pyridin-imin liefert, umgelagert wird, in der Hitze aber durch Eisessig eine andersartige Veränderung erleidet.

Zur Isolierung des *N-Phenylamino-(methyl-4-diphenyl-2,6-pyridiumjodids* (XIII) verfährt man wie folgt. Das Methyl-4-pyryliumjodid wird in wenig kaltem Alkohol, wie oben angedeutet, mit Phenylhydrazin und darauf mit Eisessig behandelt. Es ist zweckmäßig, einen geringen Überschuß an dem Hydrazin zu verwenden und es unter guter Kühlung und nur langsam

[1]) Vgl. W. Schneider u. A. Ross, B. 55, 2780 (1922).

Digitized by Google

zuzugeben, anderenfalls bilden sich harzige Massen. Das mit Eisessig versetzte Gemisch wird einige Stunden kalt aufbewahrt und dann mit Äther bis zur beginnenden Trübung vermischt. Das Pyridiniumjodid krystallisiert alsbald in gelben Nädelchen mit beinahe theoretischer Ausbeute aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 200°, also ebenso wie das isomere unsymmetrische Salz. Am Licht bräunt es sich allmählich, in der Sonne augenblicklich.

0,1864 g Subst.: 0,0951 g AgJ.

$C_{24}H_{21}N_2J$ Ber. J 27,34 Gef. J 27,58.

Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin-phenylimin. Die alkoholische Lösung des vorstehend beschriebenen Pyridiniumjodids wird tropfenweise und unter Umrühren in viel stark verdünnte, aus alkoholisch gereinigtem Natron bereitete Lauge gegeben. Die Base fällt zuerst in blauvioletten, amorphen Flocken, die sich nach mehreren Stunden vollständig in dunkelblaue Nädelchen umwandeln. Sie wurden einige Male mit reinem Wasser dekantiert und gut ausgewaschen. Die Verbindung läßt sich ebenso wie die isomere Methyl-2-base nicht in befriedigender Weise umkrystallisieren. Zur Reinigung löst man sie zweckmäßig in verdünnter Essigsäure auf, filtriert wenn nötig und fällt von neuem mit sehr verdünnter reiner Natronlauge. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°. Die neue Base löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln mit tiefblauer bis mehr oder weniger violetter Farbe auf. Nur in Ligroin ist sie wie ihr Isomeres unlöslich. Die Farben und auch die Beständigkeiten der verschiedenen Lösungen sind fast die gleichen wie für das Methyl-2-pyridin-imin oben angegeben. Auch in den übrigen Eigenschaften besteht weitgehende Übereinstimmung.

0,1150 g Subst.: 0,3617 g CO_2, 0,0587 g H_2O. — 0,2014 g Subst.: 0,6305 g CO_2, 0,1035 g H_2O. — 0,1832 g Subst.: 16,3 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$	Ber. C 85,64	H 5,99	N 8,32
	Gef. „ 85,80, 85,41	„ 5,71, 5,75	„ 8,11.

Auch diese blaue Base reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung einer roten Lösung. Phenylsenföl verfärbt die blaue ätherische Lösung des Pyridin-imins zu orangerot, ähnlich wirkt Phenylisocyanat. In letzterem Falle krystallisiert nach kurzer Zeit eine Additionsverbindung in derben, orangefarbenen Tafeln vom Schmelzp. 152°. Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt ammoniakalische Silbernitratlösung ein dunkelrotes, bei 172° schmelzendes komplexes Silbersalz.

Digitized by Google

VI. Über Triphenyl-2, 4, 6-pyridin-phenylimin (XVII); bearbeitet von *Edith Leutheußer.*

Triphenyl-2, 4, 6-pyranol-phenylhydrazid (XV). (*α-Phenylhydrazid*).

Triphenyl-2, 4, 6-pyryliumjodid[1]), in heißem Benzol mit Phenylhydrazin umgesetzt, liefert eine farblose krystallinische Substanz, die zum größten Teil aus Phenylhydrazinjodid besteht. Durch Behandeln mit Alkohol lassen sich aus dem Produkt geringe Mengen gelblicher Nadeln einer bei 162° schmelzenden, jodfreien Verbindung isolieren. Dieses Pyranol-phenylhydrazid wird in guter Ausbeute gewonnen, wenn man die Umsetzung in alkoholischem Medium bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läßt. Ein größerer Überschuß von Phenylhydrazin ist dabei zu vermeiden. Die Verbindung läßt sich aus Aceton gut umkrystallisieren, besitzt rein den oben angegebenen Schmelzpunkt und ist in Alkohol und Äther nur wenig löslich.

0,1575 g Subst.: 0,4818 g CO_2, 0,0756 g H_2O.

$C_{29}H_{24}ON_2$	Ber. C 83,65	H 5,77
	Gef. „ 83,45	„ 5,37.

In kaltem Eisessig löst sich das Hydrazid mit deutlicher blauer Fluorescenz. Kocht man diese Lösung auf, so verschwindet die Fluorescenz und man erhält mit Alkali im Überschuß einen graublauen, flockigen Niederschlag, der von Äther mit indigoblauer Farbe aufgenommen wird. Die gleiche Erscheinung beobachtet man, falls man Ameisensäure an Stelle des Eisessig verwendet. Eine spurenweise Bildung der blauen Substanz kann man auch feststellen, wenn man das Phenylhydrazid in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge erhitzt; die Lösung nimmt eine grünliche Färbung an. Erwärmen mit alkoholischem Kali liefert einen violettbraunen Ton.

Isomeres β-Phenylhydrazid $C_{29}H_{24}ON_2$.

Erhält man die alkoholische Lösung des Pyranol-phenylhydrazids längere Zeit (2 Stunden) am Rückflußkühler im Sieden, filtriert von etwa Ungelöstem ab und läßt erkalten, so scheiden sich langsam hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 126° ab. Diese Verbindung ist isomer mit der vorigen, liefert aber beim Erhitzen mit Eisessig und darauffolgendem Alkalischmachen keinen blau gefärbten, sondern nur einen gelben Niederschlag.

[1]) Vgl. W. Dilthey, J. pr. [2] 94, 65 (1916); ferner W. Schneider und F. Seebach, B. 54, 2297 (1921).

Digitized by Google

0,1796 g Subst.: 0,5493 g CO_2, 0,0938 g H_2O.

$C_{29}H_{24}ON_2$	Ber. C 83,65		H 5,77
	Gef. „ 83,44		„ 5,84.

Triphenyl-2,4,6-pyridin-phenylimin.

Die blaue Base wird am besten direkt aus dem α-Phenylhydrazid bereitet. Man kocht dieses in Eisessig kurz auf und versetzt die noch heiße Flüssigkeit in kleinen Portionen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak. Die dunkelblaugraue, amorphe Fällung wird durch Ausschütteln mit Äther von der wäßrigen Lauge abgetrennt und diesem mit Hilfe sehr verdünnter Essigsäure wieder entzogen. Man macht die citronengelbe, essigsaure Lösung durch Zugabe von überschüssigem Alkali wieder alkalisch, wobei die blaue Base durch den im Wasser gelösten Äther zunächst in Lösung gehalten wird. Beim freiwilligen Verdunsten des Äthers an der Luft scheidet sich dann das Triphenyl-phenylimin in dunkelblauen Krystallnädelchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°.

0,1844 g Subst: 0,5901 g CO_2, 0,0950 g H_2O. — 0,1203 g Subst.: 10,5 ccm N (13,5°, 744 mm). — 0,1798 g Subst.: 14,35 g in Benzol (kryoskop.) $\Delta = 0{,}162°$.

$C_{29}H_{22}N_2$	Ber. C 87,39	H 5,57	N 7,04	Mol.-Gew.	398
	Gef. „ 87,31	„ 5,76	„ 7,19	„ „	392.

Im Gegensatz zu den Methyl-diphenyl-pyridin-iminen läßt sich die blaue *Triphenyl*-Verbindung aus Alkohol sehr gut umkrystallisieren. Man erhält dann schwarzblaue Nadeln, die frisch isoliert Krystallalkohol enthalten und an der Luft unter Abgabe eines Teiles ihres Alkoholgehaltes zu kleineren, derben Kryställchen verwittern. Die lufttrockne Substanz enthält dann noch etwa 1 Molekül Krystallalkohol.

0,0866 g lufttr. Subst. aus Alkohol: 0,2680 g CO_2, 0,0496 g H_2O. — 0,0573 lufttr. Subst. im Vakuum bei 100°: 0,0076 g C_2H_6O.

$C_{29}H_{22}N_2 . C_2H_6O$	Ber. C 83,39	H 6,30	C_2H_6O	10,36
	Gef. „ 83,40	„ 6,45	„	13,26.

Die Ausbeute an der blauen Triphenylbase ist allerdings eine leider nur recht geringe. Geht man von 3 g des Pyryliumsalzes aus, so gewinnt man nur knapp 0,5 g. Die Ursache dafür beruht darauf, daß das Phenylhydrazid in diesem Falle beim Erwärmen mit Eisessig nur unvollständig in die Pyridinium-Verbindung umgewandelt wird. In dem Äther, aus dem die blaue Base mit verdünnter Essigsäure ausgezogen wird, verbleibt ein Gemenge von Verbindungen, von denen die eine, welche sich beim Ver-

Digitized by Google

dunsten des Äthers zuerst in Form von Krystallen abscheidet, durch ihren Schmelzp. 126° als das oben beschriebene β-Phenylhydrazid erkannt wurde.

Das *Triphenyl-2,4,6-pyridin-phenylimin* löst sich in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, in dem es unlöslich ist, und von Eisessig, in dem es unter Bildung des gelben Salzes gelöst wird, mit der gleichen indigoblauen Farbe, die also einen etwas mehr violetten Stich aufweist als die rein blauen Lösungen der Methyl-2-base in Benzol und Pyridin. Selbst die Lösung in Methylalkohol weicht in ihrem Farbton von den übrigen nicht merklich ab. Ferner sind sämtliche Lösungen mit Ausnahme der in Schwefelkohlenstoff sowohl bei Zimmertemperatur als auch in der Siedehitze, soweit bisher die Beobachtungen reichen, vollkommen haltbar. Nur in reiner Sauerstoffatmosphäre verblaßt z. B. die Farbe der Benzollösung nach mehreren Tagen langsam und ist nach etwa 10 Tagen gelbbraun geworden, wobei zugleich Sauerstoffabsorption an der Volumverminderung in dem mit dem Gefäß dicht und kommunizierend verbundenen Eudiometer festzustellen ist. Immerhin ist die Sauerstoffempfindlichkeit der Base eine recht geringe.

Mit *Schwefelkohlenstoff* reagiert die Triphenylbase langsam zwar auch, aber die Endfarbe der Lösung ist nur hellgelb, während die methylierten Basen tiefrote Lösungen liefern. Ähnliches gilt für die sehr träge Reaktion der Triphenyl-Verbindung mit *Phenylsenföl*. *Phenylisocyanat* entfärbt die ätherische Lösung der Base zwar sofort, doch muß es sich hier um eine ganz andersartige Reaktion handeln als bei den beiden zuerst beschriebenen Pyridiniminen. Einerseits konnte aus der ätherischen Lösung auch beim Eindunsten bisher kein krystallisiertes Produkt erhalten werden, andererseits ist die entstandene Verbindung nur eine sehr lockere. Schon beim freiwilligen Verdunsten des Äthers aus dem Probierröhrchen bilden sich die blauen Kryställchen wieder zurück; auch beim Durchschütteln der durch Phenylisocyanat entfärbten ätherischen Lösung mit wäßrigem Ammoniak wird die blaue Base wieder in Freiheit gesetzt. Auf einem Säuregehalt des Isocyanats beruht seine entfärbende Wirkung jedoch nicht; denn wäßrige Natronlauge vermag nicht die gleiche Wirkung auszuüben wie Ammoniak.

Gegenüber Säuren, auch sehr schwachen, verhält sich die Triphenyl-Verbindung ganz analog den anderen Pyridin-iminen. Es entstehen die gelben N-Phenylamino-pyridiniumsalze. Leitet man Kohlendioxyd in die konzentrierte alkoholische Lösung der Base ein, so scheiden sich nach voraufgegangener Entfärbung der Lösung farblose Krystalle aus, — vermutlich ein Bicarbonat; denn in Essigsäure lösen sie sich unter Gasentwicklung und bilden mit Alkali die blaue Base zurück.

Digitized by Google

In alkoholischer Lösung liefert das Triphenyl-pyridin-imin mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ein metallisch schimmerndes, violettes Silbersalz vom Schmelzpunkt 167°.

N-Phenylamino-(triphenyl-2,4,6-pyridiniumjodid) (XVI).

Infolge der Nebenprodukte, welche sich beim Erhitzen des Triphenyl-pyranol-phenylhydrazids mit Eisessig neben der Pyridinium-Verbindung bilden, kann diese direkt auch in Form ihres Jodids nicht gut abgeschieden werden. Man bereitet sie besser aus der isolierten und gereinigten Base, indem man zu deren Auflösung in verdünnter Essigsäure Kaliumjodid zufügt. Das Pyridiniumjodid fällt dabei zunächst scheinbar amorph, verwandelt sich aber nach einiger Zeit unter der Mutterlauge, in feine, hellgelbe Nädelchen. Es kann aus Alkohol umkrystallisiert werden, ist in trocknem Zustand sehr lichtempfindlich, d. h. es färbt sich im Lichte rasch oberflächlich blaugrün und schmilzt bei 161°.

0,1283 g Subst.: 0,0576 g AgJ.

$C_{29}H_{23}N_2J$ Ber. J 24,14 Gef. J 24,27.

N-Methyl-phenylamino-(triphenyl-2,4,6-pyridiniumjodid) (XVIII).

Mit Jodmethyl übergossen geht das Triphenyl-pyridin-imin zunächst mit blauer Farbe in Lösung. Alsbald schlägt die Farbe in goldbraun um und aus der Flüssigkeit kann man durch Zusatz von Äther ein gelbes Krystallpulver zur Abscheidung bringen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Jodid bei 136°. Die alkoholische Lösung gibt mit starkem Alkali eine dunkelgrünlichgelbe amorphe Fällung. Der grünliche Ton rührt von einer Verunreinigung des Jodmethylats durch geringe Mengen des dem Pyridin-imin selbst entsprechenden Pyridiniumjodids her, das auch hier nebenbei gebildet wird. Ist diese Beimengung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus dem eigentlichen Jodmethyl-Additionsprodukt vollständig entfernt, so liefert dieses bei der Zersetzung mit Alkali eine nur schwach gelbliche, amorphe Fällung, die offenbar die *Pseudobase* vorstellt.

Genau das gleiche Jodid ergibt sich aus der direkten Umsetzung des *Triphenyl-2,4,6-pyryliumjodids mit asymm.-Methyl-phenyl-hydrazin.* Die Reaktion vollzieht sich in diesem Falle

Digitized by Google

wieder glatt, wenn man die Komponenten in heißem Benzol aufeinander einwirken läßt, bis völlige Lösung des Pyryliumsalzes eingetreten ist. Ätherzusatz bewirkt fast vollständige Abscheidung des entstandenen Pyridiniumjodids, das man so in nahezu theoretischer Ausbeute erhält und das im Schmelzpunkt, Verhalten gegenüber Alkali und allen sonstigen Eigenschaften sich mit dem Jodmethylat des Triphenyl-pyridin-phenylimins identisch erwies.

0,1825 g Subst.: 0,4435 g CO_2, 0,0830 g H_2O.

$C_{30}H_{25}N_2J$	Ber. C 66,66	H 4,63
	Gef. „ 66,30	„ 5,01.

Die oben erwähnte, schwach gelbliche, amorphe Pseudobase verwandelt sich beim Versuche, sie aus Alkohol zu krystallisieren in fast farblose Krystalle, die bei 160° schmelzen. Die gleichen Krystalle bilden sich in größerer Menge, wenn man das Pyridiniumjodid in seiner alkoholischen Lösung mit nicht zuviel starker Alkalilauge versetzt und dann einige Zeit stehen läßt. Sie lassen sich aus Äther oder aus Eisessig umkrystallisieren und reagieren mit Phenylhydrazin in alkoholischer oder Eisessiglösung unter Bildung einer neuen, in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung, die als Phenylhydrazon anzusprechen sein dürfte. Daraus ist zu schließen, daß die amorphe Pseudobase in Alkohol, namentlich in Gegenwart von Alkali, eine Öffnung des Pyridinringes erleidet und somit die farblosen Krystalle vom Schmelzp. 160° ein den β-Phenylhydraziden[1]) entsprechendes ringoffenes *Phenylhydrazid* darstellen.

0,0875 g Subst.: 0,2691 g CO_2, 0,0481 g H_2O.

$C_{30}H_{26}ON_2$	Ber. C 83,72	H 6,05
	Gef. „ 83,90	„ 6,15.

V. Verhalten der Pyridin-phenylimine gegen Stickoxyd.[2])

Sämtliche untersuchten Pyridin-imine absorbieren lebhaft Stickoxyd und gehen dabei in gelbbraune, amorphe Substanzen über, aus denen definierte Reaktionsprodukte bisher nicht isoliert werden konnten. Zu den Versuchen wurden die abgewogenen blauen Basen in ausgekochtem Benzol kalt gelöst

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung von W. Schneider u. W. Müller.

[2]) Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der eifrigen und geschickten Unterstützung meines Assistenten Herrn Dr. A. Sack, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Digitized by Google

und die Lösung in einer Schüttelflasche unter Benutzung der von H. Wieland und H. Lecher angegebenen Versuchsanordnung[1]) unter Luftausschluß mit reinem Stickoxyd geschüttelt.

Der Verlauf der Absorption ist dabei im Falle des *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin-phenylimins* und in dem des *Triphenyl-2,4,6-pyridin-phenylimins* ein annähernd übereinstimmender. Sie setzt mit großer Geschwindigkeit ein und verlangsamt sich stark, wenn etwa 3 Moleküle des Gases gebunden sind. So nehmen z. B. Lösungen, die in 35 ccm Benzol jeweils $^1/_{3000}$ Mol des Pyridin-imins enthalten, schon nach knapp $^1/_4$ Minute die einem Molekül entsprechende Menge Stickoxyd auf, nach $^1/_2$ Minute zwei und nach $1^1/_2$ Minuten etwa drei Moleküle. Die Lösungen sind dabei gelbbraun geworden und haben sich unter Ausscheidung gelber, amorpher Substanzen getrübt. Hiernach wird die weitere Gasbindung sehr langsam, hat nach 6 Minuten etwa die Menge von $3^1/_2$ Molekülen erreicht und setzt sich auch darüber hinaus ohne erkennbares Endziel fort.

Ein eigenartiges und von dem vorstehenden gänzlich abweichendes Bild bietet die Stickoxyd-Aufnahme durch das unsymmetrisch gebaute *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridin-phenylimin*. Wenn man z. B. $^1/_{1000}$ Mol der blauen Base in 70 ccm Benzol mit Stickoxyd behandelt, so wird es zwar anfangs auch wieder recht rasch verschluckt; die Reaktion verlangsamt sich aber, wie aus der beigefügten Kurve ersichtlich wird, schon lange ehe 1 Molekül verbraucht ist und scheint nach etwa 8 Minuten fast zum Stillstand zu kommen. In diesem Augenblick, in welchem die Menge des gebundenen Stickoxyds ziemlich genau einem Molekül entspricht und in dem die Farbe der Lösung ein tiefes Braunschwarz angenommen hat, beginnt die Absorption mit sehr rasch sich steigernder Geschwindigkeit von neuem, die Farbe hellt sich auf, wird schließlich gelbbraun, und wenn etwa $2^1/_2$ Moleküle Gas gebunden sind, was nach insgesamt knapp 10 Minuten der Fall ist, scheiden sich gelbe, harzige Massen aus und die weitere Stickoxyd-Aufnahme wird wieder sehr träge. Auch hier konnte eine deutliche Annäherung an ein definiertes molares Maximum der Absorption nicht beobachtet werden. Es scheint, als ob die Abscheidung der harzigen Substanz der Grund für die starke Verlangsamung gegen Ende hin ist. Wenigstens nehmen auch hier verdünntere Lösungen, in denen die Ausscheidung eine relativ geringere ist, relativ mehr von dem Gase auf, ehe die Reaktion sich so sehr stark abschwächt. Der Charakter der Absorptionskurve war in seinen Grundzügen bei allen Versuchen, auch unter anderen Konzentrationsbedingungen, stets der gleiche, wenn auch die relative Zeitdauer der einzelnen Kurvenstrecken Schwankungen aufwies. Gerade der letztere Umstand, wie auch die ganze Gestalt der Kurve scheint auf einen katalytisch beeinflußten Vorgang hinzudeuten. Worauf dieser merkwürdige Verlauf der Reaktion im einzelnen beruht, und wie es kommt, daß gerade das *unsymmetrische* Methyl-diphenyl-pyridin-imin sich so verschieden von seinen Analogen gegen Stickoxyd verhält, läßt sich vorläufig noch nicht sagen.

[1]) B. 45, 2605 (1912).

Digitized by Google

Die Reaktion der Pyrylium-Verbindungen mit Phenylhydrazin;

von *Wilhelm Schneider* und *Wilhelm Müller*.

(Eingelaufen am 26. April 1924.)

Bei Versuchen mit Methyl-2-diaryl-4,6-pyrylium-Verbindungen aus Guajakol, die nach der Sulfo-essigsäure-Methode[1]) gewonnen werden können, wurde zum ersten Male die Beobachtung gemacht, daß Phenylhydrazin auf die heiße benzolische Aufschlämmung der Pyryljodide in gewissen Fällen nicht glatt unter Bildung von Pyridiniumjodiden einwirkt. Es entstanden Gemenge dieser Salze mit mehreren jodfreien Substanzen. Ja es zeigte sich, daß bei Verwendung von Alkohol als Reaktionsmedium und der etwas leichter darin löslichen, direkt darstellbaren Pyrylium-sulfoacetate an Stelle der Jodide die nicht salzartigen Reaktionsprodukte besonders leicht rein gewonnen werden können.[2])

Diese Erfahrungen veranlaßten uns, die Umsetzung auch der bisher am leichtesten zugänglichen *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyrylium-Verbindung* mit *Phenylhydrazin* einem eingehenderen Studium zu unterziehen. In der Tat wurde gefunden, daß auch hier als erstes Reaktionsprodukt eine *indifferente*, nicht unverändert zur Salzbildung befähigte Substanz entsteht, wenn man das Sulfoacetat in Alkohol bei niedriger Temperatur mit Phenylhydrazin reagieren läßt.

Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines *Pyranolphenylhydrazids*. Sie sei als *α-Phenylhydrazid* unterschieden von einem isomeren Umwandlungsprodukt, das als *β-Phenylhydrazid* bezeichnet werden soll. Das *α-Phenylhydrazid* ist sehr leicht veränderlich. So wird es schon beim Auflösen in kaltem Eis-

[1]) W. Schneider u. H. Meyer, B. 54, 1484 (1921); W. Schneider u. F. Seebach, B. 54, 2285 (1921).

[2]) Über die Versuche mit den Guajakolderivaten soll in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Digitized by Google

essig zum Teil gespalten unter *Rückbildung der Pyrylium-Verbindung*; ein anderer Teil lagert sich dabei zugleich um in das *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumsalz.* In der Hitze geht die Reaktion fast vollständig in letzterem Sinne vor sich. Auch Alkali in alkoholischer Lösung führt das α-Hydrazid leicht in ein Pyridin-Derivat über; es entsteht dabei direkt die Anhydrobase der Pyridinium-Verbindung, das blaue *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridin-phenylimin.*[1]) Schließlich erfährt das α-Hydrazid leicht die oben erwähnte Isomerisierung und zwar bei längerem Kochen mit Alkohol.

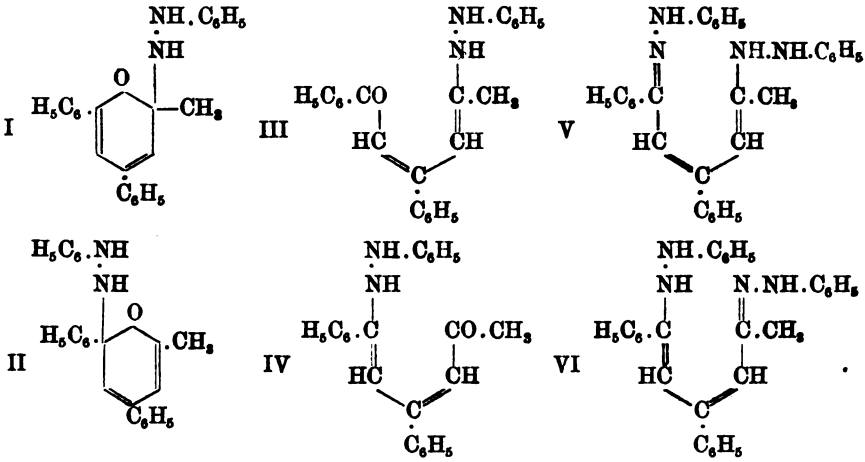
Das *β-Phenylhydrazid* ist viel beständiger. Es läßt sich überhaupt nicht zum Pyrylsalz aufspalten. Dagegen wird es zwar auch durch Eisessig in der Hitze in das Pyridiniumsalz, durch alkoholisches Alkali in das Pyridin-imin verwandelt, aber doch nur außerordentlich schwer.

Dieser Unterschied zwischen den beiden isomeren Phenylhydraziden würde sich zwanglos deuten lassen, wenn wir *in dem α-Phenylhydrazid den Pyranring noch intakt* annehmen, es also als ein *Pyranolhydrazid* (I bzw. II) formulieren, dagegen das *β-Isomere* als ein durch *Ringsprengung* aus der α-Verbindung hervorgegangenes *Phenylhydrazid* bzw. *Phenylhydrazon* auffassen. Wir halten es für unwahrscheinlich, daß eine Verbindung mit geöffnetem Ring nach Art von III bzw. IV so leicht schon beim Auflösen in kaltem Eisessig das Phenylhydrazin wieder abspaltet und den Ring zum Pyrylsalz schließt, wie es bei dem α-Phenylhydrazid zu beobachten ist, ebenso daß sie unter den gleichen milden Bedingungen Ringschluß zur Pyridinium-Verbindung erleiden soll. Immerhin sind wir uns bewußt, daß die Ringstruktur unseres α-Phenylhydrazids nur eine mehr oder weniger wahrscheinliche Annahme ist. Für das β-Phenylhydrazid dürfte aber zweifellos nur eine Formel mit offener Kette in Betracht kommen. Wir haben der Vereinfachung halber nur die beiden stellungsisomeren Strukturen III und IV formuliert, welche die beiden *Phenylhydrazide* der isomeren Enole, der α-Methyl-γ,ε-diphenyl-α-oxy (bzw. oxo)-ε-oxo (bzw. oxy)-α,γ-pentadiene darstellen. Außerdem kommen aber noch je drei desmotrope, also ingesamt sechs *Phenylhydrazon*-Formeln in Frage. Welche

[1]) Siehe die voraufgehende Abhandlung, in der diese Übergänge auch in Formeln wiedergegeben sind.

Digitized by Google

dieser acht Formulierungen dem „*β*-Phenylhydrazid" entspricht, dürfte wohl nur sehr schwer zu entscheiden sein.



Daß die Verbindung tautomer reagiert, ergibt sich daraus, daß man aus ihr mit Phenylhydrazin *zwei isomere Phenylhydrazid-phenylhydrazone* nebeneinander erhält, für welche wohl nur die beiden Strukturen V und VI in Betracht zu ziehen sind. Das niedriger schmelzende, orangefarbene *α*-Phenylhydrazid-phenylhydrazon wird auch bei der direkten Umsetzung des Pyryliumsalzes mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig gewonnen, und entsteht ferner als alleiniges Reaktionsprodukt bei der Einwirkung der gleichen Base auf das *α*-Phenylhydrazid. Infolge der tieferen Farbe sei ihm die Konstitution V, dem citronengelben *β*-Phenylhydrazid-phenylhydrazon die Formel VI zuerteilt. Beide Verbindungen lassen sich *nicht* in die Pyridinium-Verbindungen verwandeln.

Die Auffindung der beschriebenen Zwischenprodukte bei der Pyridiniumsalz-Bildung aus Pyrylium-Verbindungen und Phenylhydrazin dürfte auch von Bedeutung sein für die Auffassung vom Mechanismus der Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf Pyrylsalze. Mit Ammoniak z. B. dürften in erster Reaktionsphase wohl auch analoge Amide — ringförmige Pyranol-amide bzw. ringoffene, ungesättigte Amine — entstehen, die aber sehr unbeständig und zur sofortigen Umlagerung bzw. Ringschluß geneigt sein werden, wodurch dann der Übergang der Pyryliumsalze in Pyridine verständlich würde.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Methyl-2-diphenyl-4,6-pyranol-phenylhydrazid (*α-Phenylhydrazid*) (I bzw. II).

Zur Gewinnung dieser Verbindung kann man an Stelle des früher benutzten Jodids ebensogut das direkt darstellbare *Sulfoacetat* der *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyrylium-Verbindung*[1]) als Ausgangsmaterial verwenden.

5 g des reinen Salzes werden in 150 ccm Alkohol gelöst und in die erkaltete Lösung ohne Rücksicht auf wieder abgeschiedene Krystalle 2—3 g Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur eingetragen. Nach einigem Umschütteln bildet sich eine klare, gelbe Lösung und alsbald scheidet sich ein Gemenge glänzender, farbloser Nadeln des Phenylhydrazinsalzes mit gelben Krystallen des Phenylhydrazids aus. Das Gemenge wird abgesaugt, zunächst mit etwas kaltem Alkohol, darauf zur Entfernung des Phenylhydrazinsalzes mit viel Wasser ausgewaschen und das Hydrazid schließlich aus wenig Aceton (Krystallisation in Kältemischung) gereinigt. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 119°. Ausbeute 3—4 g.

0,1497 g Subst.: 0,4435 g CO_2, 0,0877 g H_2O. — 0,1708 g Subst.: 0,5097 g CO_2, 0,0997 g H_2O. — 0,1543 g Subst.: 10,0 ccm N (15°, 745 mm). — 0,0054 g Subst. in 0,0286 g Campher: $\Delta = 22°$.

$C_{24}H_{22}ON_2$	Ber. C 81,32	H 6,25	N 7,91	Mol.-Gew. 354.		
	Gef. „ 80,82	„ 6,56	„ 7,53	„	„	343.
	„ 81,41	„ 6,53.				

Das *α-Phenylhydrazid* ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Aceton und heißem Benzol und Alkohol. Aus der nur kurze Zeit erhitzten alkoholischen Lösung krystallisiert es bei raschem Abkühlen unverändert wieder aus. Erhitzt man länger, so erfolgt Isomerisierung zu dem leichter löslichen *β*-Phenylhydrazid.

Ein besonderes Interesse beansprucht das Verhalten des *α*-Hydrazids gegen Eisessig. Es wird darin schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst, erleidet dabei aber zugleich Veränderung und zwar gleichzeitig in zwei Richtungen. Ein Teil wird gespalten unter Rückbildung der Pyrylium-Verbindung, ein anderer

[1]) W. Schneider und F. Seebach, B. 54, 2289 (1921); vgl. auch W. Schneider und A. Ross, B. 55, 2777 (1922).

Digitized by Google

wandelt sich in das Pyridiniumsalz um. Versetzt man nämlich die kalt gewonnene Eisessiglösung mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumacetat, so scheidet sich das amorphe *blauviolette Pyranhydron*[1]) aus; wenn man dieses mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lauge abgetrennt hat, dann kann man aus ihr mit Hilfe von Natronlauge auch noch das *blaue Pyridin-imin* fällen. Die Bildung der beiden Umwandlungsprodukte läßt sich auch erkennen, indem man die Eisessiglösung mit viel Wasser verdünnt, einige Tropfen Salzsäure und zugleich einer Jodkaliumlösung zufügt, mit Äther zur Entfernung etwa noch unveränderten Phenylhydrazids ausschüttelt und die wäßrige Lösung stark einengt. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst das *gelbe Pyridiniumsalz* ab, während man aus dessen Filtrat durch Zugabe einer größeren Menge Jodkaliumlösung dann auch das *Pyryliumjodid* in seinen charakteristischen, leuchtend roten Nadeln gewinnen kann. Beide Jodide lassen sich durch Umkrystallisieren frei voneinander erzielen und durch ihren Schmelzpunkt identifizieren.

Löst man das α-Hydrazid in Eisessig unter Erwärmen und hält einige Zeit im Sieden, so wird es fast vollständig in das Pyridiniumsalz verwandelt und die Lösung enthält nur geringe Mengen des Pyryliumsalzes. Man gibt die auf das angewandte Hydrazid berechnete Menge Kaliumjodid in wenig Wasser hinzu, versetzt mit Äther bis zur beginnenden Trübung und krystallisiert aus Alkohol um. Gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 200°. Auch durch Mineralsäuren kann man das Hydrazid in die Pyridinium-Verbindung überführen, z. B. indem man es in Äther löst und wenig konzentrierte Salzsäure hinzumischt. Es fällt sofort das gelbe Pyridiniumchlorid aus, das bei 222° schmilzt und in das obige Jodid sowie in das blaue Pyridin-imin vom Schmelzp. 108° übergeführt werden kann.

Aus der noch unveränderten Lösung des α-Phenylhydrazids in Alkohol wird durch gesättigte wäßrige Natriumacetatlösung die Verbindung ohne besondere Farberscheinung gefällt, ebenso durch viel wäßrige Natronlauge. Auch die mit etwas Natronlauge versetzte alkoholische Lösung der Verbindung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur zunächst unverändert, nach einiger

[1]) W. Schneider und H. Meyer, B. 54, 1493/94 (1921).

Digitized by Google

Zeit jedoch wird sie blau. Beim Kochen erscheint die blaue Farbe rasch und auf Wasserzusatz fällt die blaue Anhydrobase. Schneller und vollständiger erfolgt diese Umwandlung mit Natriumäthylat.

β-Phenylhydrazid (III bzw. IV).

2 g des α-Phenylhydrazids werden in 75 ccm Alkohol etwa 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis eine Probe beim Erwärmen mit Natronlauge sich nicht mehr sofort blau färbt. Hierauf verdünnt man die noch heiße Lösung mit wenig Wasser, bis eben eine Trübung eintritt und läßt langsam erkalten. Es setzen sich derbe, sternförmig gruppierte, gelbbraune Krystalle ab. Sie werden aus wenig Alkohol umkrystallisiert und schmelzen dann bei 115°. Ausbeute 1—1,5 g. Die Verbindung ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich, in Wasser löst sie sich nicht. Ihre Lösungen sind bei gleicher Konzentration deutlich tiefer farbig als die des isomeren α-Hydrazids.

0,1631 g Subst.: 0,4849 g CO_2, 0,0932 g H_2O. — 0,1773 g Subst.: 0,5291 g CO_2, 0,1033 g H_2O. — 0,1809 g Subst.: 12,2 ccm N (18°, 749,5 mm). — 0,0047 g Subst. in 0,0274 g Campher: $\Delta = 20°$.

$C_{24}H_{22}ON_2$	Ber. C 81,32	H 6,25	N 7,91	Mol.-Gew. 354.	
	Gef. „ 81,11	„ 6,39	„ 7,80	„ „	343.
	„ 81,41	„ 6,52.			

In kaltem Eisessig löst sich das β-Phenylhydrazid ohne Veränderung auf. Erst bei länger andauerndem Kochen der Eisessiglösung kann man auch hier die Bildung der Pyridinium-Verbindung feststellen. Eine Spaltung zur Pyrylium-Verbindung konnte jedoch nicht beobachtet werden. Auch gegen Alkali ist die β-Verbindung viel widerstandsfähiger als die mit ihr isomere. Die alkoholische Lösung, mit wäßrigem Alkali erwärmt, bildet keine blaue Base. Erst wenn man mit Natriumäthylat kocht, kann man sie auch in diesem Falle entstehen sehen. Auch beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali erscheint nach Stunden die blaue Farbe.

α-Phenylhydrazid-phenylhydrazon (V).

Kocht man die alkoholische Lösung des α-Phenylhydrazids kurze Zeit mit etwas Phenylhydrazin und vermischt danach mit dem gleichen Volumen Wasser, so flockt auf Zusatz von etwas

Digitized by Google

Salzsäure aus der milchigen Emulsion eine gelbe, feinkrystallinische Verbindung aus, die aus Alkohol umkrystallisiert *hellorangefarbene* Nadeln vom Schmelzp. 130° bildet. Die gleiche Substanz erhält man auch direkt aus dem Pyrylium-sulfoacetat, wenn man es mit einem Überschuß von Phenylhydrazid oder seinen löslichen Salzen in den verschiedensten Lösungsmitteln erhitzt. Das Hydrazid-hydrazon bildet sich aus dem Hydrazid erst in der Wärme. Z. B. 2 g Sulfoacetat werden in einigen ccm Alkohol aufgeschlämmt, mit 4 g Phenylhydrazin und 1 ccm Eisessig versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Man verdünnt darauf mit etwas Alkohol und gibt zu der lauwarmen Lösung vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Trübung. Ausbeute 2 g der oben beschriebenen Krystalle.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig heiß leicht löslich. Sie läßt sich durch Kochen mit Säuren nicht in das Pyridiniumsalz verwandeln. Beim Behandeln mit Eisessig, dem konzentrierte Salzsäure zugesetzt war, konnte man selbst nach stundenlangem Sieden beim Alkalischmachen keine blaue Farbe beobachten. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Phenylhydrazid-phenylhydrazon mit intensiv violetter Farbe.

0,1831 g Subst.: 0,5419 g CO_2, 0,1075 g H_2O. — 0,1223 g Subst.: 13,4 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{30}H_{28}N_4$	Ber.	C 81,04	H 6,35	N 12,61
	Gef.	„ 80,74	„ 6,57	„ 12,81.

β-Phenylhydrazid-phenylhydrazon (VI).

2 g β-Phenylhydrazid werden in 75 ccm Alkohol gelöst — man kann natürlich auch vom α-Hydrazid ausgehen und die alkoholische Lösung zuvor 2 Stunden lang kochen —, mit 5 g Phenylhydrazin und 2 ccm Eisessig versetzt und einige Minuten lang gekocht. Beim Erkalten scheiden sich direkt in einer Ausbeute von etwa 2 g gelbe Nadeln ab, die aber einen recht unscharfen Schmelzpunkt bei etwa 150° besitzen und ein Gemenge des oben beschriebenen α-Hydrazid-hydrazons mit einem isomeren höher schmelzenden darstellen. Dieses erhält man aus dem Rohprodukt rein durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton. Es bildet *citronengelbe* Nadeln und schmilzt bei 178°. Krystallisiert man das Rohprodukt jedoch zweimal aus Alkohol um, so fallen die tiefer gelben Krystalle der α-Verbindung an. Sie schmolzen zwar um ein weniges zu hoch — bei 133° — aber Schmelzpunkt der Mischprobe und sonstige Eigenschaften ließen über ihre Natur keinen Zweifel.

Digitized by Google

Das β-Phenylhydrazid-phenylhydrazon ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, gleicht in seinen übrigen Eigenschaften, insbesondere in seinem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und gegen Eisessig-Salzsäure dem Isomeren vollkommen.

0,1322 g Subst.: 14,8 ccm N (17°, 741,5 mm).

$C_{30}H_{26}N_4$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,86.

[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.][1])

(Eingelaufen am 22. April 1924.)

Peralkyliertes Guanidin. II;

von *Hans Lecher* und *Fritz Graf.*

Aus dem Arbeitsprogramm, welches wir in unserer ersten Mitteilung[2]) aufgestellt hatten, nahmen wir zuerst die *Konstitutionsermittlung der Guanidonium-Salze* in Angriff. Da diese typisch heteropolare Stoffe sind, läuft die Aufgabe auf die Strukturermittlung der Guanidonium-Ionen hinaus.

Die Konstitution der Guanidonium-Salze ist nicht häufig diskutiert worden, trotzdem Stärke und Einsäurigkeit der Guanidonium-Basen dazu einluden. Meistens nimmt man — einem falschen Instinkte folgend — an, daß eine der Amid-Gruppen die Säure binde[3]) und gebraucht die Formel I fürs Guanidonium-Ion; Meyer-Jacobsons Lehrbuch[4]) stellt

[1]) Anm. bei der Korrektur: Vorgetragen auf der Tagung südwestdeutscher Chemie-Dozenten in Würzburg am 26. April 1924.

[2]) B. 56, 1326 (1923).

[3]) So z. B. C. Matignon, A. ch. [6] 28, 90 (1893). — R. Andreasch, M. 43, 485 (1923). — J. R. Scott u. J. B. Cohen, Soc. 123, 3179 (1923). — Chattaway u. Gaston, Soc. 125, 185 (1924). — Dagegen bevorzugten z. B. H. Großmann u. B. Schück, Ch. Z. 30, 1205 (1906), Hugo Kauffmann, B. 46, 3803 u. 3806 (1913) und W. Madelung, A. 427, 58 u. 62 (1922) Formeln mit gleichmäßiger Verteilung der 6 H-Atome; Alfred Werner stellte die Formel $\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C{=}NH \ldots HX$ auf (A. 322, 304 [1902]).

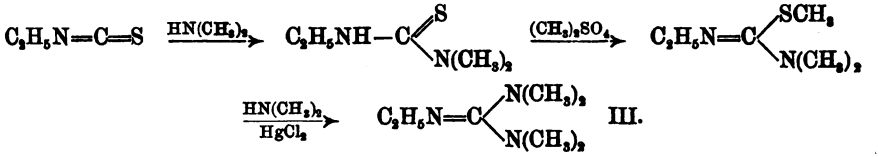
[4]) 2. Aufl. I 2, 1409.

Digitized by Google

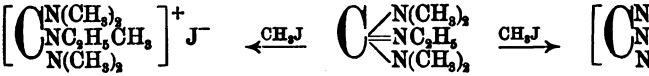
die Formulierung II gleichberechtigt daneben.

1. Die Verteilung der Wasserstoffatome und Alkylgruppen in den Guanidonium-Ionen.

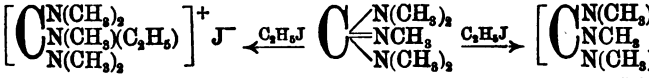
Man sieht, daß zunächst Klarheit darüber geschaffen werden muß, welches Stickstoffatom den Wasserstoff der Säure aufnimmt. Zu diesem Zwecke haben wir zuerst auf dem nachstehend skizzierten Wege das *N.N.N'N'-Tetramethyl-N''-äthylguanidin* (III) dargestellt:



An dieses Guanidin III haben wir dann *Methyljodid* angelagert, wobei ein peralkyliertes Guanidonium-Salz entstand, in welchem die Alkylgruppen die Verteilung A oder B haben konnten:



Andererseits vereinigte sich das *Pentamethyl-guanidin* (IV)[1]) mit *Äthyljodid* zu einem Guanidonium-Salz, in welchem eine Alkylverteilung A' oder B' möglich war:



A wäre identisch mit A', dagegen wären B und B' verschieden. Die beiden erhaltenen Jodide waren gleich, denn sie ließen sich in *Trijodide* überführen, die durch Mischprobe identifiziert wurden.

Demnach muß die *Addition des Jodalkyls an die Imidgruppe*, nicht an die Amidgruppe erfolgt sein. Da die Anlagerungen von Jodwasserstoff und Jodmethyl an eine Anhydrobase analoge

[1]) Vgl. unsere 1. Mitteilung.

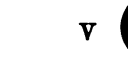
Digitized by Google

Vorgänge sind, so muß auch *der Wasserstoff der Säure bei der Salzbildung der Guanidine an den Imidstickstoff* gehen und nicht an den Amidstickstoff.

Gleichartige Verhältnisse liegen bei der *Addition von Jodalkyl an Amidine* vor, wie dies für cyclische Amidine besonders aus den Untersuchungen von Otto Fischer[1]) und Pinner und Schwarz[2]) hervorging[3]), für offene aus einer neueren Arbeit von Frank Lee Pyman[4]) erhellt.

2. Sitz der positiven Ladung in den Guanidonium-Ionen.

Für Guanidonium-Ionen kann nun ein Skelett V als bewiesen gelten:

V 

Der beschriebene Versuch sagt aber nichts darüber aus, welches Atom oder welche Atome Träger der positiven Ladung sind, die den Guanidonium-Komplex nach außen hin zu einem einwertigen Kation macht; moderner ausgedrückt: welche Kernladungen durch die umgebenden Elektronenbahnen nicht kompensiert werden, so daß insgesamt die Ladung + 1 übrig bleibt.

W. Madelung[5]) stellt für das Guanidonium-chlorid die Formel $[C(NH_2)_3]^+Cl^-$ auf. Durch induzierende Wirkung der Aminogruppen soll der **Kohlenstoff** *zum Zentralatom eines stark positiven Komplexes* und zum Hauptträger der positiven Ladung des Guanidonium-Ions werden. Dieser Auffassung können wir uns nicht anschließen. Die Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System und sein mutmaßlicher Atombau lassen es wenig plausibel erscheinen, daß er derartig ausgesprochen positive Funktion erlangen kann, wie es die Guanidonium-Verbindungen bei Zugrundelegung einer Carboniumformel verlangen würden.

---

[1]) B. **34**, 930 (1901). [2]) B. **35**, 2441 (1902).

[3]) Vgl. auch E. Schmidt u. E. Schilling, A. **228**, 174 (1885). — J. Pinnow u. C. Sämann, B. **32**, 2181 (1899).

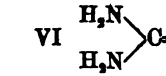
[4]) Soc. **123**, 3359 (1923).

[5]) A. **427**, 35 (1922). — Als Carboniumverbindungen wurden Guanidonium-Salze auch von H. L. Wheeler u. G. S. Jamieson [Journ. Biol. Chem. **4**, 112 (1908)] ohne weitere Begründung formuliert.

Digitized by Google

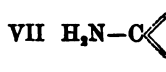
Unserer Ansicht nach ist **Stickstoff** *Träger der positiven Ladung* und basischen Funktion der Guanidonium-Verbindungen.[1])

Die einfachste Annahme ist dann die, daß der *Imid-Stickstoff die basische Funktion* ausübt:



VI

In diesem Falle wird dieses Stickstoffatom durch Vermittlung von 4, werden die beiden Amid-Stickstoff-Atome durch je 2 Elektronen an den Kohlenstoff gebunden. Es ist aber auch wohl denkbar, daß 2 N—C-Bindungen durch je 3 Elektronen vermittelt werden[2]), also „Eineinhalb-Bindungen" sind; dann würde die positive Ladung *gleichmäßig auf 2 Stickstoffatome* verteilt sein:



VII

Es kann sein, daß gerade diese eigenartige Verteilung die Ursache der stark basischen Eigenschaften von Amidinen, Guanidinen und ähnlichen Verbindungen[3]) bildet. Einstweilen wollen wir die Formeln VI und VII als gleichberechtigt nebeneinander stellen.

Dagegen sehen wir keine plausible Konstruktion des Guanidonium-Ions, bei welcher eine gleichmäßige Verteilung der positiven Ladung *gleichzeitig auf alle drei Stickstoffatome* oder eine „*Dezentralisation*" der basischen Funktion *auf die drei N-Atome und das C-Atom* statthat, wie es Hugo Kauffmann[4]) annimmt.

Wir wollen versuchen, einer Klärung dieser schwierigen Probleme durch vergleichende Untersuchungen ähnlicher Verbindungstypen näher zu kommen.

3. Die Stärke der Guanidoniumbasen.

Guanidonium-hydroxyd und seine Alkylderivate sind Basen, deren Stärke *von gleicher Größenordnung wie die der Ätzalkalien*

---

[1]) Rein *formell* bleibt natürlich der Kohlenstoff „Zentralatom" des Kations; vgl. hierzu auch Hantzsch, B. 55, 2045 (1922).

[2]) Die analoge Formel stellten kürzlich R. Burtles u. F. L. Pyman für die Amidin-Salze auf; Soc. 123, 364 (1923).

[3]) Vgl. auch die Diskussion über die Konstitution *der Thiuronium-Ionen* in der nachstehenden Arbeit.

[4]) B. 46, 3803 (1913); 52, 1430 (1919).

Digitized by Google

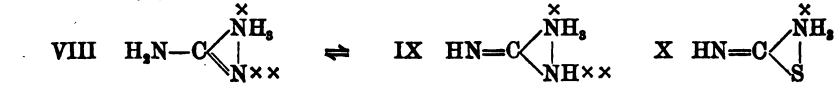
ist. Für das unsubstituierte Guanidin ist dies von W. Ostwald[1]) festgestellt und von verschiedenen Autoren[2]), in neuester Zeit besonders von W. Marckwald und F. Struve[3]) bestätigt worden.

Da sich die Guanidine selbst schwer absolut rein darstellen lassen, das Hexamethyl-guanidonium-hydroxyd überhaupt nicht isoliert werden konnte, haben wir mit der Indikatorenmethode den Nachweis erbracht, daß wäßrige Lösungen von *Guanidonium-*, *Pentamethyl-guanidonium-* und *Hexamethyl-guanidonium-jodid* die gleiche H-Ionen-Konzentration haben wie äquimolekulare Lösungen von Kaliumjodid, also bei Verwendung reinsten Wassers absolut neutral reagieren würden.

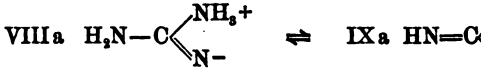
Die Hexaalkyl-guanidonium-Komplexe haben positiveren Charakter als die unsubstituierte Guanidonium-Gruppe: erstere geben wohlkrystallisierte *Trijodide*, wie z. B. $\{C[N(CH_3)_2]_3\}^+ + J_3^-$, ein Trijodid des Guanidins selbst haben wir — entgegen älteren Literaturangaben[4]) — nicht erhalten können.

4. Die Konstitution des Guanidins.

Für das Guanidin stellte H. Krall[5]) an Stelle der bewährten Formel die Konstitutionsbilder VIII und IX auf, von denen IX der Thioharnstoff-Formel (X)



von Emil A. Werner[6]) entspricht; die beiden Formen sollen in Lösung ein Gleichgewicht bilden. Da die von uns durch × gekennzeichneten N-Atome mit 1 C- und 3 H-Atomen verbunden sind, müßte ihre 5. Valenz, die zu N×× führt, natürlich polar sein. Die Krallschen Guanidin-Formeln stellen also „innere Salze" dar und müßten heute in folgender Weise geschrieben werden:



[1]) J. pr. [2] **33**, 367 (1886).

[2]) C. Matignon, A. ch. [6] 28, 87 (1893); H. Großmann und B. Schück, Ch. Z. **30**, 1205 (1906); Morrell u. Bellars, Soc. **91**, 1012 (1907).

[3]) B. **55**, 457 (1922).

[4]) Kamenski, B. **11**, 619, 1603 (1878).

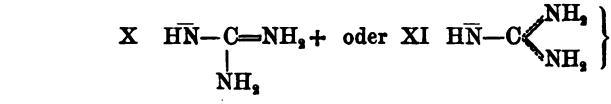
[5]) Soc. **107**, 1396 (1915).

[6]) Soc. **101**, 2185 (1912).

Digitized by Google

Bei der Salzbildung würde das H-Ion der Säure an den negativ geladenen Stickstoff gehen und so ein Guanidonium-Ion mit der oben widerlegten Wasserstoff-Verteilung I entstehen. Die Krallschen Formeln sind demnach unrichtig.

Im formalen Einklang mit der Struktur der Guanidonium-Ionen stände dagegen die Formulierung des Guanidins als „Zwitterion" folgender Art:



Da aber das Guanidonium-hydroxyd zu den ganz starken Basen gehört, kann seine Anhydrobase kein Zwitterion sein.

5. Die Zersetzung der Guanidoniumbasen.

Es ist uns nicht gelungen, die hexamethylierte Guanidoniumbase zu isolieren. Ihre *Lösungen* stellt man am saubersten in der Weise dar, daß man das Jodid zunächst mit Thallosulfat[1]) ins Sulfat und dieses mit Barytwasser ins Hydroxyd überführt. Man kann auch aus dem Jodid mit Chlorsilber das Chlorid darstellen und dieses in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat umsetzen. Die übliche Methode, das Jodid in wäßriger Lösung mit Silberoxyd ins Hydroxyd zu verwandeln, ist hier nicht empfehlenswert, da hierbei stets ein Teil der Base oxydiert wird.

Verdünnte Lösungen des Hexamethyl-guanidonium-hydroxyds erwiesen sich bei *Zimmertemperatur* als *sehr beständig*; auch nach Monaten war nur ein kleiner Teil der Base zersetzt. Erst wenn man solche Lösungen *mehrere Stunden* für sich oder mit Lauge *kocht*, tritt Spaltung der Base ein, die *N.N.N'N'-Tetramethyl-harnstoff*[2]) und *Dimethylamin* liefert:

$$\{C[N(CH_3)_2]_3\}OH \rightarrow [(CH_3)_2N]_2CO + HN(CH_3)_2.$$

Diese Reaktionsprodukte beweisen wiederum die gleichmäßige Verteilung der Methylgruppen auf die 3 Stickstoffatome des Hexamethylguanidonium-Ions.

Dampft man Lösungen der permethylierten Base bei möglichst niedriger Temperatur *im Vakuum* ein, so erfolgt diese

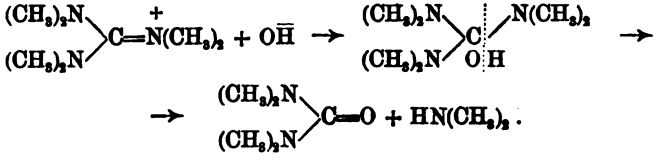
---

[1]) Auf die Verwendbarkeit von Thallium bei organisch-chemischen Arbeiten haben K. Freudenberg und G. Uthemann hingewiesen; B. 52, 1509 (1919).

[2]) W. Michler u. C. Escherich, B. 12, 1164 (1879). — Franchimont, R. 3, 228 (1884).

Digitized by Google

Zersetzung vollständig in kürzerer Zeit und bei wesentlich tieferer Temperatur und es gelingt nicht, die Base zu isolieren. Wir schließen daraus folgendes: In der verdünnten Lösung sind ausschließlich Hexamethylguanidonium- und Hydroxyl-Ionen vorhanden und nebeneinander bei gewöhnlicher Temperatur beständig; bei hoher Konzentration oder Temperatur entsteht dagegen eine *C-Pseudobase*, die sofort in Amin + Harnstoff zerfallen muß:



Ähnliche Umlagerungen von Stickstoffbasen in C-Pseudobasen sind so zahlreich und allgemein bekannt, daß sich besondere Hinweise erübrigen.

Demnach können sich Guanidoniumbasen in zweierlei Weise zersetzen:

1. Sie gehen durch Wasserverlust in ihre Anhydrobase, ins Guanidin, über; diese Reaktion ist möglich bei allen Guanidoniumhydroxyden, welche am Stickstoff noch Wasserstoff enthalten, also z. B. beim Guanidonium-Ion selbst und auch noch bei Pentamethyl-guanidonium.

2. Sie lagern sich in eine Pseudobase um, welche in Harnstoff und Amin zerfällt. Dies ist die typische Zersetzung der hexaalkylierten Basen. Sie tritt aber auch bei den nicht peralkylierten Basen ein, z. B. beim Kochen mit Barytwasser und unter dem Einfluß von Enzymen. Hierher gehört die Spaltung des *Guanidins* in Harnstoff und Ammoniak[1]), die des *Arginins* in Harnstoff und Ornithin[2]), die des *Kreatins* in Harnstoff und Sarkosin oder 1-Methyl-hydantoin und Ammoniak.[3])

[1]) E. Baumann, B. 6, 1376 (1873). — H. Flemming, Ch. Z. 24, 56 (1900). — H. Hemming, Z. a. Ch. 130, 337 (1923). — D. Ackermann, H. 60, 491 (1909).

[2]) E. Schulze u. Mitarbeiter, B. 24, 2701 (1891); B. 30, 2879 (1897). — S. P. L. Sörensen u. A. C. Andersen, H. 56, 236 (1908). — A. Kossel u. H. D. Dakin, H. 41, 321 (1904); H. 42, 181 (1904). — O. Riesser, H. 49, 210 (1906).

[3]) Liebig, A. 62, 310, 316 (1847). — C. Neubauer, A. 137, 294 (1866).

Digitized by Google

Da in den Pseudobasen die 3 Aminogruppen gleichartig an den Kohlenstoff gebunden sind, so wird bei Verschiedenheit derselben — wie das Beispiel des Kreatins zeigt — die Pseudobase in verschiedener Richtung zerfallen können.[1]) Welche Richtung bevorzugt ist, wird von der Haftfestigkeit der Stickstoffradikale und bei fermentativer Spaltung von der Einstellung des Enzyms abhängen.

Die Untersuchungen über peralkylierte Guanidine werden in den Richtungen fortgesetzt, welche wir in unserer ersten Mitteilung angedeutet haben.

Dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für Unterstützung dieser Arbeit ehrerbietigen Dank.

Experimenteller Teil.

I. Präparatives.

Guanidonium-jodid, $(H_2N)_2C{=}NH_2J$. — Dieses Salz wurde durch Lösen des Carbonats in wäßriger Jodwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung dargestellt, durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther gereinigt. Farbloses Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, Alkoholen, Aceton.

0,1320 g Subst.: 0,1648 g AgJ.

CH_6N_3J (186,99) Ber. J 67,87 Gef. J 67,49.

Guanidonium-trijodid. — 1. Eine wäßrige Lösung von Guanidoniumjodid wurde mit der berechneten Menge Jod versetzt und eingedampft. Der rotbraune Rückstand wurde in wenig Alkohol gelöst; Äther fällte *farbloses Monojodid.* — 2. Äquimolekulare Mengen Guanidoniumjodid und Jod wurden in methylalkoholischer Lösung gemischt; es fiel kein Trijodid aus. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck über Schwefelsäure eingedunstet. Aus dem jodfarbenen Rückstand extrahierte Äther Jod, während *farbloses Mono*-jodid zurückblieb.

Pentamethyl-guanidin, $\begin{matrix}(CH_3)_2N\\(CH_3)_2N\end{matrix}\!\!>\!C{=}NCH_3$. — Die Ausbeute bei unserer früher[2]) beschriebenen Darstellungsmethode ist besser, als wir angaben, und beträgt nach einmaliger Destillation etwa 70% der Theorie.

[1]) Über eine atypische Spaltung einer Guanidosäure vgl. z. B. Karl Thomas u. M. H. Goerne, H. 92, 163 (1914).

[2]) 1. Mitteilung.

Digitized by Google

Pentamethyl-guanidonium-jodid, $\begin{matrix}(CH_3)_2N\\(CH_3)_2N\end{matrix}\!\!>\!C{=}NCH_3J$. — Durch Eindampfen einer Lösung von Pentamethyl-guanidin in wäßriger Jodwasserstoffsäure, Lösen des Rückstandes in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther. Farblose hygroskopische Krystalle.

0,1876 g Subst.: 0,1718 g AgJ.

$C_6H_{16}N_3J$ (257,07) Ber. J 49,37 Gef. 49,50.

Hexamethyl-guanidonium-jodid, $\begin{matrix}(CH_3)_2N\\(CH_3)_2N\end{matrix}\!\!>\!C{=}N(CH_3)_3J$ — Löst sich auch sehr leicht in Methylalkohol und Aceton; schwer in Pyridin und in Chloroform (entgegen unserer früheren Angabe). Die Chloroform-Lösung leitet den elektrischen Strom nicht.

Hexamethyl-guanidonium-trijodid, $\begin{matrix}(CH_3)_2N\\(CH_3)_2N\end{matrix}\!\!>\!C{=}(NCH_3)_2J_3$. — Scheidet sich beim Mischen konzentrierter methylalkoholischer Lösungen von 1 Mol Jod und 1 Mol Hexamethyl-guanidoniumjodid aus. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man große, granatrote Krystallblätter vom Schmelzp. 118—120° (korr.).

0,1812 g Subst.: 0,2442 g AgJ.

$C_7H_{18}N_3J_3$ (524,97) Ber. J. 72,53 Gef. 72,85.

Hexamethyl-guanidonium-chlorid, $\begin{matrix}(CH_3)_2N\\(CH_3)_2N\end{matrix}\!\!>\!C{=}N(CH_3)_2Cl$. — Eine wäßrige Lösung des Jodids wurde mit einem geringen Überschuß von gepulvertem Chlorsilber 20 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Entfernung der Silbersalze wurde das Filtrat im Vakuum eingedampft, wobei ein Sirup zurückblieb, der im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd krystallisierte.

Farblose, schwach hygroskopische Krystalle, die erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen.

0,1746 g Subst.: 0,1370 g AgCl.

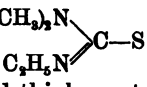
$C_7H_{18}N_3Cl$ (179,63) Ber. Cl 19,74 Gef. 19,41.

N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff, $\begin{matrix}(CH_3)_2N\\C_2H_5N\\H\end{matrix}\!\!>\!C{=}S$.[1] — Durch Schüt-

[1] Billeter, B. 26, 1686 (1893).

Digitized by Google

teln von Äthylsenföl mit 33-proc. wäßriger Dimethylamin-Lösung in geringem Überschuß; Ausbeute quantitativ.

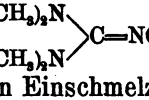
N.N.S-Trimethyl-N'-äthyl-pseudothioharnstoff,  .

— Eine Lösung von 25 g N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff in 200 ccm Wasser wurde mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat unter Rückfluß erwärmt, bis dieses verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde der Pseudothioharnstoff durch 50-proc. Kalilauge abgeschieden, in Äther aufgenommen und durch Vakuumdestillation isoliert. Ausbeute 90—95 Proc. der berechneten.

Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, $Siedep._{12}$ 69,2—69,5° (korr).

0,2432 g Subst.: 0,4398 g CO_2, 0,2124 g H_2O. — 0,1472 g Subst.: 0,2392 g $BaSO_4$.

$C_6H_{14}N_2S$ (146,20)	Ber.	C 49,25	H 9,65	S 21,94
	Gef.	„ 49,32	„ 9,77	„ 22,32.

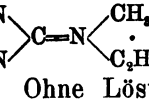
N.N.N'.N'-Tetramethyl-N''-äthyl-guanidin,  .

— Wir fügten zu 18 g Quecksilberchlorid in ein Einschmelzrohr unter Eis–Kochsalz-Kühlung zuerst trockenes, reines Dimethylamin aus 36 g Chlorhydrat, dann 9,74 g N.N.S-Trimethyl-N'-äthyl-pseudothioharnstoff. Das zugeschmolzene Rohr wurde bis zur erfolgten Lösung geschüttelt, dann 5 Stunden auf 100° erhitzt. Auch die Aufarbeitung erfolgte genau so, wie früher beim Pentamethyl-guanidin beschrieben. Ausbeute an einmal im Vakuum destilliertem Produkt auch hier etwa 70 Proc. d. Th.

Farblose Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften wie Pentamethylguanidin; $Siedep._{11}$ 55,5° (korr.).

0,1346 g Subst.: 0,2899 g CO_2, 0,1464 g H_2O. — 0,1178 g Subst.: 30 ccm trock. N (16°, 739 mm).

$C_7H_{17}N_3$ (143,16)	Ber.	C 58,68	H 11,97	N 29,35
	Gef.	„ 58,74	„ 12,17	„ 29,25.

Pentamethyl-äthyl-guanidoniumjodid,  . —

1. *Aus Pentamethyl-guanidin und Jodäthyl.* — Ohne Lösungsmittel trat sehr heftige Reaktion ein. Daher wurde eine 4-proc.

Digitized by Google

Lösung von Pentamethyl-guanidin in absolutem Äther mit Jodäthyl im Überschuß versetzt. Die Mischung wurde nach zwei Tagen aufs halbe Volumen eingeengt, nach zwei weiteren Tagen eingedampft.

2. Aus *N.N.N'-N'-Tetramethyl-N''-äthyl-guanidin* und *Jodmethyl.* — In ätherischer Lösung war nach eintägigem Stehen Bildung und Abscheidung des Jodids beendet.

Zur Reinigung wurde in beiden Fällen in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, das Jodid durch 100 ccm wasserfreien Äther wieder abgeschieden, abgesaugt, mit Alkohol–Äther (1:2) gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet.

Farblose Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, leicht in Chloroform und Aceton; unlöslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff.

0,1448 g Subst.: 19,1 ccm trockn. N (19°, 736 mm). — 0,1456 g Subst.: 0,1204 g AgJ.[1]) — 0,1224 g Subst.: 16,2 ccm trockn. N (22°, 736 mm). — 0,1248 g Subst.: 0,1034 g AgJ.[2])

$C_8H_{20}N_3J$ (285,10)	Ber. N 14,74	J 44,51
	Gef. „ 14,93[1]), 14,83[2])	„ 44,70[1]), 44,78.[2])

Pentamethyl-äthyl-guanidonium-trijodid, $[(CH_3)_2N]_2C{=}N(C_2H_5)(CH_3)\cdot J_3$.

— Aus den auf zwei verschiedenen Wegen hergestellten Monojodiden wurden die Trijodide dargestellt, indem 1 Mol Jodid und 1 Mol Jod in konzentrierter methylalkoholischer Lösung zusammengebracht wurden. Nach einiger Zeit krystallisierten die Trijodide in schönen dunklen Krystallen aus.

Das Trijodid aus dem Monojodid 1. schmolz von 56—58° (korr.), dasjenige aus dem Monojodid 2. von 58—59° (korr.); die Mischprobe von 57 bis 58,5° (korr.).

0,1498 g Subst.: 10 ccm N (19°, 748 mm). — 0,1254 g Subst.: 0,1642 g AgJ.

$C_8H_{20}N_3J_3$ (538,94)	Ber. N 7,80	J 70,65
	Gef. „ 7,68	„ 70,78.

[1]) Dargestellt nach 1.
[2]) Dargestellt nach 2.

Digitized by Google

II. Versuche mit der Hexamethyl-guanidonium-Base.

Bildung aus dem Jodid und Oxydation durch Silberoxyd.

1. Genau $^1/_{100}$ Mol Hexamethyl-guanidonium-jodid wurde zu 100 ccm Wasser gelöst. Diese $^n/_{10}$-Lösung wurde mit 1,45 g Silberoxyd (ber. 1,16 g) auf der Maschine geschüttelt, bis sie frei von Jodionen war (3 Stunden). Das *Ungelöste* wurde durch ein trockenes tariertes Filter abfiltriert; 2,59 g, von denen durch Cyankaliumlösung gegen 0,2 g *metallisches* Silber nicht gelöst wurden. Je 5 ccm der Lösung, welche die *Base* enthielt, wurden mit je 20 ccm Wasser verdünnt und einmal direkt, einmal nach Aufkochen zwecks Vertreibung eventuell vorhandenen Dimethylamins mit $^n/_{10}$-Salzsäure und Methylrot titriert. Verbrauch 4,33, bzw. 4,23 ccm statt 5,00 ccm.

Der Versuch zeigt, daß Silberoxyd auf das Hexamethyl-guanidoniumhydroxyd *oxydierend* wirkt, denn es entstand Silber und zu wenig Base. Auch wenn man bei der Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd *genau äquivaelnte* Mengen verwendet, tritt diese Oxydation ein, es entsteht etwas metallisches Silber, während die Lösung der Base dann noch Jodionen enthält.

2. Daß bei der Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd gleichwohl viel der Guanidoniumbase gebildet wird, zeigte folgender Versuch: Eine Lösung von 1 g Jodid wurde mit 0,6 g Silberoxyd bis zum Verschwinden der Jodionen ($^1/_4$ Stunde) geschüttelt, sofort filtriert, mit wäßriger Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) versetzt und eingedampft, wobei ein Gemisch von Mono- und Trijodid hinterblieb. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden 0,45 g *Hexamethyl-guanidonium-trijodid*, aus der Mutterlauge auf Jodzusatz weitere 1,0 g erhalten, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe, berechnet 1,93 g.

Beständigkeit wäßriger Lösungen bei Zimmertemperatur.

1. $^n/_{10}$-*Lösung*: $^1/_{100}$ Mol des Jodids wurde in wenig Wasser gelöst und mit genau $^1/_{100}$ Mol Natriumhydroxyd in Form einer etwas stärkeren als $^n/_{10}$-carbonatfreien Lauge versetzt; die Lösung wurde auf 100 ccm gebracht. Bei der Zersetzung von 1 Molekül Base entsteht der neutrale N.N.N'N'-Tetramethylharnstoff und 1 Molekül des mit dem Indikator Methylrot titrierbaren Dimethylamins. Die Zersetzung ändert also nicht den Titer der Lösung, bringt aber an Stelle der nicht flüchtigen Guanidoniumbase das flüchtige Dimethylamin.

Wir haben deshalb jeweils eine Probe von 5 ccm mit 20 ccm Wasser verdünnt und 3 Minuten zur Vertreibung des Amins lebhaft gekocht, nach dem Wiedererkalten mit $^n/_{10}$-Salzsäure und Methylrot titriert.

Salzsäureverbrauch berechnet: 5,00 ccm.

Sofort nach Bereitung der Lösung verbraucht: 5,08 ccm.

Digitized by Google

Nach 15 Stunden: 5,00; nach 24 Stunden: 4,91; nach 1 Monat: 4,88; nach 4 Monaten: 4,77 ccm.

Amingeruch war auch beim Kochen niemals wahrnehmbar, die Abnahme des „Guanidonium-Titers" äußerst gering.

Etwa $^1/_2$n-*Lösung*: 2,3823 g Jodid wurden in wenig Wasser gelöst und mit der genau äquivalenten Menge Natriumhydroxyd in Form von etwas stärker als $^n/_1$-carbonatfreier Lauge versetzt; die Lösung wurde auf 25 ccm gebracht. Bei den Titrationen wurde wie bei 1. verfahren.

Berechneter Verbrauch an $^n/_{10}$-HCl auf 5 ccm: 17,57 ccm.

Sofort nach Bereitung der Lauge verbraucht: 17,56 ccm.

Nach 18 Stunden: 17,56 ccm; nach 1 Woche 17,31 ccm; nach 1 Monat: 16,92 ccm; nach 4 Monaten: 16,09 ccm.

Die Abnahme des „Guanidonium-Titers" ist auch hier relativ gering; nach 4 Monaten war Amingeruch beim Kochen eben merklich.

Zersetzung wäßriger Lösungen in der Hitze. — Eine wäßrige Lösung der Base aus 5 g Jodid und 3,2 g Silberoxyd wurde 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, nach dem Wiedererkalten unter Kühlung mit $^n/_1$-Salzsäure (1 Mol auf 1 Mol angewandtes Jodid) versetzt. Die Flüssigkeit wurde dann im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur eingeengt, ausgeäthert und eingedampft, der Rückstand nochmals ausgeäthert.

Die *Ätherextrakte* lieferten 1,0 g, das im Vakuum abdestillierte Wasser noch 0,1 g *NNN'N'-Tetramethyl-harnstoff* (ber. 2,14 g).

0,1381 g Subst.: 0,2527 g CO_2, 0,1257 g H_2O.

$C_5H_{12}ON_2$ (116,15)	Ber. C 51,68	H 10,42
	Gef. „ 51,80	„ 10,57.

Der beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum verbliebene *Rückstand* wurde in Wasser gelöst, das *Dimethylamin* durch die berechnete Menge Lauge frei gemacht und mit Methylsenföl in den *N.N.N'-Trimethyl-thioharnstoff*[1]) verwandelt, dieser isoliert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert; Ausbeute roh 1,2 g, rein 1,0 g, ber.: 2,2 g

Unter diesen Bedingungen war also *nur die Hälfte der Base* in Tetramethylharnstoff und Dimethylamin zerlegt worden; allerdings ist zu berücksichtigen, daß bei der Darstellung ein kleiner Teil durch Silberoxyd oxydiert wurde (s. o.!). Daher wurden bei einem andern Versuch genau $^2/_{100}$ Mol Jodid mit genau $^2/_{100}$ Mol Natriumhydroxyd (in Form einer etwas stärkeren als $^n/_1$-Lauge) im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 150° erhitzt; die Aufarbei-

[1]) A. E. Dixon, Soc. **67**, 557 (1895). — Lecher und Gubernator, B. **56**, 1328 (1923).

Digitized by Google

tung ergab auch hier nur 1,5 g, d. s. 65 Proc. der berechneten Menge *Tetramethyl-harnstoff.*

Zersetzung beim Kochen mit $^n/_1$-Lauge. — Der Versuch sollte die Größenordnung der Geschwindigkeit dartun, mit welcher die Base unter solchen Bedingungen in Tetramethyl-harnstoff und Dimethylamin gespalten wird.

Genau $^1/_{100}$ Mol Jodid wurde mit 50 ccm $^n/_1$-Natronlauge unter gelinder Rückflußkühlung gekocht. Ein kohlensäurefreier Luftstrom von annähernd konstanter Geschwindigkeit führte das gebildete Amin zu einem T-Rohr, dessen freie Enden abwechselnd an zwei Volhardsche Vorlagen mit $^n/_{10}$-Salzsäure geschaltet wurden; während der Inhalt der einen Vorlage gerade zur Aminabsorption diente, wurde der Inhalt der andern titriert. Einer quantitativen Spaltung in Tetramethyl-harnstoff und Dimethylamin würde ein Verbrauch von 100 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure entsprechen. Der Gesamtverbrauch an $^n/_{10}$-Salzsaure war nach einer Versuchszeit von 15 Minuten: 0,55; 55 Minuten: 24,41; 95 Minuten: 50,24; 135 Minuten: 66,91; 165 Minuten: 79,12; 195 Minuten: 90,52 ccm.

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß zunächst während einer Anlaufzeit von etwas mehr als $^1/_4$ Stunde die Apparatur mit Dimethylamin gefüllt wurde. In den späteren Intervallen nimmt das Amin nur langsam ab; wahrscheinlich trägt dann die zunehmende Menge des Tetramethyl-harnstoffs allmählich zur Dimethylamin-Bildung bei. Jedenfalls zeigt der Versuch, daß erst *in mehr als 3 Stunden* soviel Amin gefunden wird, als einer annähernd vollständigen Spaltung der Guanidoniumbase in Tetramethyl-harnstoff und Dimethylamin entspricht, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß von dem titrierten Amin ein kleiner Teil sogar aufs Konto einer Verseifung des Tetramethyl-harnstoffs zu setzen ist.

Zersetzung beim Eindampfen der Lösungen im Vakuum. — 1. Eine Lösung von 6,775 g Jodid in wenig Wasser wurde mit einer Lösung der berechneten Menge *Thallosulfat* versetzt; das Thalliumjodür wurde abfiltriert. In die Lösung des *Hexamethylguanidonium-sulfats,* welche in einem Rundkolben gekocht wurde, ließen wir aus einer Bürette die genau äquivalente Menge etwa 0,25 n-Barytwasser zufließen; das Baryumsulfat wurde *nicht* abfiltriert, sondern der Kolben zur Fernhaltung der Luftkohlensäure sofort nach der Fällung verschlossen. Nach dem Erkalten wurde dann *bei möglichst niedriger Temperatur* im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eingedampft. Die Luft zur Speisung der Capillare wurde von Kohlensäure befreit. Hinter den Kühler

Digitized by Google

war zunächst eine Kühlspirale mit Auffanggefäß[1]) (in Eis) geschaltet, dann eine mit etwas verdünnter Salzsäure und Glasperlen gefüllte Waschflasche (um die letzten Aminreste zu binden). Die aufgefangene wäßrige Flüssigkeit, die Tetramethylharnstoff und Dimethylamin enthielt, wurde mit verdünnter Salzsäure (Methylrot!) neutralisiert, dann im Vakuum eingeengt, ausgeäthert und schließlich eingedampft; der Rückstand wurde nochmals ausgeäthert. Die Ätherextrakte enthielten den Harnstoff, der Rückstand und die ursprünglich vorgelegte Salzsäure das Aminhydrochlorid.

Ausbeute an N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff (dest.): 2,4 g (ber.: 2,90 g),
„ „ salzsaurem Dimethylamin : 1,9 g (ber.: 2,04 g).

2. Eine Lösung von 0,5 g Hexamethyl-guanidonium-*chlorid* in wenig absolutem Alkohol wurde zu einer Lösung der genau äquivalenten Menge Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol gegeben. Nach der Entfernung des Chlornatriums wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und bei möglichst *tiefer Temperatur* im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb nur eine geringe Menge Carbonat, die Base hatte sich vollständig zersetzt, in der Vorlage fanden sich Tetramethyl-harnstoff und Dimethylamin.

III. Untersuchung der Stärke der Guanidoniumbasen.

Um festzustellen, ob die Stärke der untersuchten Guanidoniumbasen von der Größenordnung der Stärke des Kaliumhydroxyds ist, wurde jeweils eine $^n/_{10}$-Lösung des betreffenden Guanidoniumjodids mit einer $^n/_{10}$-Jodkaliumlösung verglichen. Die Vergleichslösungen wurden natürlich mit dem gleichen Wasser bereitet. Je 50 ccm beider Lösungen wurden dann mit der gleichen Tropfenzahl einer Indikatorlösung versetzt: der Farbton war bei allen folgenden Versuchen identisch. Dann wurden beide Proben nebeneinander auf Umschlag titriert: der Verbrauch an $^n/_{10}$-Säure, bzw. Lauge war bei allen folgenden Versuchen beiderseits gleich. Die untersuchten Guanidoniumjodide reagieren also ebenso absolut neutral wie Kaliumjodid, die entsprechenden Hydroxyde sind Basen von der ungefähren Stärke des Ätzkalis.

Vergleich einer $^n/_{10}$-Guanidonium-jodid- und einer $^n/_{10}$-Kaliumjodid-Lösung:

1. Methylrot (10 Tropfen 0,02-proc. Lösung); Umschlag nach Rot durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Salzsäure.

---

[1]) „Die Methoden der organischen Chemie" von Houben-Weyl, 2. Aufl., I. Bd., Abbildung 433.

Digitized by Google

2. Neutralrot (10 Tropfen 0,02-proc. Lösung); Umschlag nach Gelborange durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge.
3. Phenolphtalein (3 Tropfen 1-proc. Lösung); Umschlag nach Rot durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge.

Vergleich einer $^n/_{10}$-Hexamethyl-guanidonium-jodid- und einer $^n/_{10}$-Kaliumjodid-Lösung.

1. Methylrot (3 Tropfen 0,6-proc. Lösung); Umschlag nach Rot durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Salzsäure.
2. Neutralrot (6 Tropfen 0,05-proc. Lösung); Umschlag nach Gelborange durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge.
3. Phenolphtalein (3 Tropfen 1-proc. Lösung); Umschlag nach Rot durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge.

Vergleich einer $^n/_{10}$-Pentamethyl-guanidonium-jodid- und einer $^n/_{10}$-Kaliumjodid-Lösung.

1. Methylrot (10 Tropfen 0,02-proc. Lösung); Umschlag nach Rot durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Salzsäure.
2. Neutralrot (10 Tropfen 0,02-proc. Lösung); Umschlag nach Gelborange durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge.
3. Phenolphthalein (3 Tropfen 1-proc. Lösung); Umschlag nach Rot durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge.

Pentamethyl-guanidonium-hydroxyd. — Eine wäßrige Lösung von Pentamethyl-guanidin scheidet aus Magnesium- und Calcium-Salz-Lösungen die Metallhydroxyde aus; sie fällt aus Zink-, Aluminium-, Zinn (2)-, Blei (2)-, Chrom (3)-Salz-Lösungen ebenfalls die Hydroxyde, die sich aber im Überschuß des Fällungsmittels wieder lösen.[1])

Über die Konstitution des Thioharnstoffs und der Thiuroniumsalze;

von *Hans Lecher* und *Claus Heuck.*

Im Zusammenhang mit der voranstehenden Arbeit über die Struktur der Guanidonium-Salze haben wir uns mit der Konstitution der Salze beschäftigt, welche Thioharnstoff mit Säuren

[1]) W. Marckwald und F. Struve, B. 55, 459 (1922) fanden die gleichen Fällungsreaktionen bei Guanidin-Lösungen.

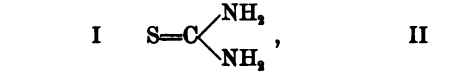
Digitized by Google

bildet. Um Alkylderivate bequem benennen zu können, halten wir es für zweckmäßig, diesen Salzen einen besonderen Namen zu geben; wir schlagen für die *Salze des Harnstoffs mit Säuren* die Benennung „*Uroniumsalze*", für die des Thioharnstoffs „*Thiuroniumsalze*" vor.

Auch hier muß zunächst Klarheit geschaffen werden über

1. die Verteilung der Wasserstoffatome und Alkylgruppen in den Thiuronium-Ionen.

Das Problem ist insofern komplizierter wie beim Guanidin, als die *Konstitution des Thioharnstoffs* selbst nicht feststeht. Für diesen werden besonders die Formel I eines „normalen" und II eines „pseudo-"Thioharnstoffs benutzt[1]):



Für letztere sprach nach älteren Anschauungen Verlauf der *Alkylierung*[2]) und *Acylierung*[3]), welche stets S-Alkyl und primär S-Acyl-Derivate liefern; auch bei der *Oxydation in saurer Lösung*[4]) verhält sich Thioharnstoff wie ein Thiol und gibt das entsprechende Disulfid-Salz.

Um keine willkürliche Prämisse über die Konstitution des Thioharnstoffs selbst zu machen, muß man also die Fragen

---

[1]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl. I, 2, 1428, 1441, 1445. — Diskussion der beiden Formeln A. E. Dixon u. J. Taylor, Soc. **101**, 2502 (1912). — Fehlgeschlagene Versuche zur Isolierung der Desmotropen A. Hantzsch, A. **296**, 93 (1897).

[2]) A. Claus, B. 8, 41 (1875). — A. Bernthsen u. H. Klinger, B. **11**, 492 (1878); B. **12**, 574 (1879). — C. Liebermann u. A. Lange, B. **12**, 1588 (1879). — C. Liebermann, A. **207**, 121 (1881). — W. Will, B. **14**, 1489 (1881); B. **15**, 338. — Rathke, B. **14**, 1774 (1881) u. a.

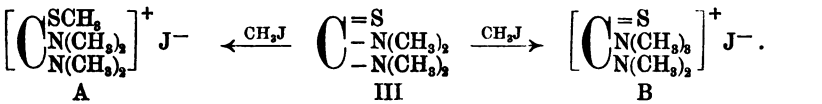
[3]) A. E. Dixon u. Mitarbeiter, Soc. **69**, 339 (1896); **83**, 550 (1903); **91**, 122, 912 (1907); **93**, 18 (1908); **101**, 558, 2502 (1912); **117**, 80, 720 (1920), **125**, 243 (1924). — Emil A. Werner, Soc. **109**, 1123 (1916); **115**, 1168 (1919).

[4]) A. Claus, A. **179**, 135 (1875). — Mc. Gowan, J. pr. [2] **33**, 188 (1886); **36**, 216 (1887). — L. Storch, M. **11**, 452 (1890). — H. Marshall, C. 1902 II, 1100. — E. Fromm u. R. Heyder, B. **42**, 3804 (1909). — F. Fichter u. W. Wenk, B. **45**, 1374 (1912). — F. Fichter u. F. Braun, B. **47**, 1526 (1914). — Emil A. Werner, Soc. **101**, 2166, 2180 (1912). — M. E. Coade u. E. A. Werner, Soc. **103**. 1221 (1913).

Digitized by Google

beantworten, wohin der Säurewasserstoff erstens bei der Addition an die normale, zweitens bei der Anlagerung an die pseudo-Form gehen würde. Die Antworten lassen sich geben, wenn man an Stelle des Thioharnstoffs die *peralkylierten*[1]) *Derivate* der beiden Formen, anstatt der Säure Jodmethyl verwendet; die Anlagerung von Jodwasserstoff und Jodmethyl sind ja sicher analoge Vorgänge.

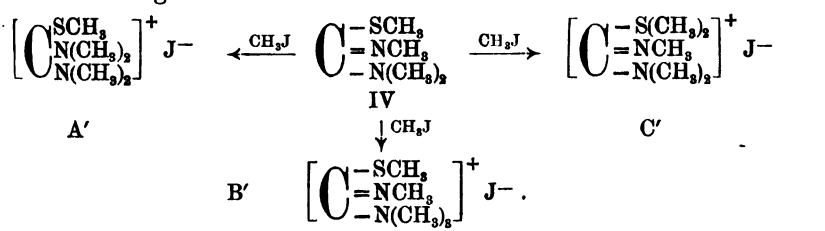
Bereits M. Delépine[2]) hat festgestellt, daß sowohl der normale *N.N.N'.N'-Tetramethyl-thioharnstoff*[3]) (III) als auch der isomere *N.N.N'.S-Tetramethyl-pseudothioharnstoff*[2]) (IV) Jodmethyl addieren, hat sich aber auf eine kurze Untersuchung des Produkts aus dem normalen Thioharnstoff beschränkt. Für letzteres kommen die Formeln A und B in Betracht:



A III B

Da die Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung Methylmercaptid lieferte, ist nach Delépine die Methylgruppe an den Schwefel getreten. Wir ersehen daraus, daß der Verlauf der Alkylierung von Thioharnstoff auch mit der Formel I in Einklang zu bringen ist.

Für das Additionsprodukt von Methyljodid an den permethylierten Pseudothioharnstoff sind die Formulierungen A' B' und C' möglich:



A' IV C'

B'

A und A' sind gleich, alle anderen Formeln verschieden. Tatsächlich waren die auf beiden Wegen erhaltenen

[1]) Um die Verhältnisse möglichst ähnlich denen beim unsubstituierten Thioharnstoff zu gestalten, verwenden wir für derartige Versuche nur Derivate mit den *einfachsten aliphatischen* Alkylgruppen.

[2]) Bl. [4] 7, 988 (1910). — Vgl. auch M. Schenck, A. 250, 314 (1912).

[3]) O. Billeter, B. 43, 1857 (1910).

Digitized by Google

Jodide identisch; diese Tatsache war Delépine entgangen. Hieraus erhellt, daß die *Addition von Jodalkyl an die Imidgruppe von Pseudothioharnstoffen*[1]) erfolgt, analog wie bei den Guanidinen, welche den Pseudothioharnstoffen nahe verwandt sind.

Für die Konstitution der Thiuronium-Salze ergibt sich die Folgerung: Ebenso wie die Methylgruppe bei der Anlagerung von Jodmethyl wird auch der Wasserstoff bei der Salzbildung mit Jodwasserstoff an den Schwefel aller normalen, an die Imidgruppe aller pseudo-Thioharnstoffe addiert werden; *in den Thiuronium-Ionen sind mithin die Wasserstoffatome und Alkylgruppen gleichmäßig auf die Kohlenstoff-Liganden verteilt,* sie haben das Skelett

$$\left[(R)H-S-C\begin{matrix}NH_2(R_2)\\NH_2(R_2)\end{matrix}\right]^+ .$$

Der *Identitätsnachweis der beiden Jodmethylate A und A'* war nicht leicht zu erbringen. Sie schmelzen ziemlich hoch unter Zersetzung, sind ferner *äußerst* hygroskopisch, so daß ein krystallographischer Vergleich unmöglich ist; da die peralkylierten Thiuronium-Basen auch in Lösung nicht beständig sind, kam eine Überführung in andere Salze über die Basen nicht in Betracht. Schließlich ist uns die Umwandlung in *Pikrate* gelungen, die durch Mischprobe identifiziert wurden. Zu dieser Umwandlung benützten wir *Thallopikrat*[2]), welches etwa die Löslichkeit von Kaliumpikrat besitzt, während Thalliumjodür bedeutend schwerer löslich ist. *Man kann daher wasserlösliche Jodide durch Schütteln ihrer Lösung mit Thallopikrat glatt in Pikrate überführen*; eine Methode, die sich in vielen Fällen bewähren dürfte.

---

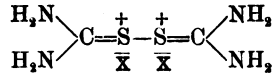
[1]) Daß die Alkylierung von S-Alkyl-pseudothioharnstoffen an einem der Stickstoffatome erfolgt, war schon einer Arbeit von A. Bernthsen u. G. Friese, B. 15, 563 (1882) zu entnehmen; daß sie an der Imidgruppe erfolgt, ging aus einem Beispiel von A. Bertram, B. 25, 53 (1892) hervor. Beide Fälle betrafen *Aryl*derivate des Thioharnstoffs und sind daher weniger beweiskräftig als unser Fall; da die Alkylierung mit Jodalkyl damals nicht als Additionsvorgang, sondern als Substitutionsvorgang aufgefaßt wurde, sind aus den Versuchen auch keine Folgerungen über die Konstitution der Thiuronium-Salze gezogen worden.

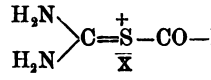
[2]) F. Kuhlmann fils, Bl. [2] 2, 330 (1864). — Lamy u. Des Cloizeaux, A. ch. [4] 17, 363 (1869). — W. O. Rabe, Ph. Ch. 38, 175 (1901).

Digitized by Google

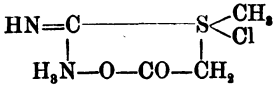
2. Sitz der positiven Ladung in den Thiuronium-Ionen.

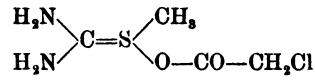
Alfred Werner hat richtig vermutet, daß in den Thiuronium-Salzen der Wasserstoff der Säure am Schwefel sitzt. Wenn er aber diese Salze als *Sulfonium-Salze* $\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!>\!C{=}S\ldots HX$[1]) formuliert, so können wir ihm nicht mehr folgen. Diese Formel erklärt nicht die Oxydation der Thioharnstoffsalze zu *Salzen des Diguanyldisulfids*[2]), die völlig der Dehydrierung eines Thiols zum Disulfid entspricht. Für die Salze dieses Disulfids, welche wohl analoge Konstitution[3]) wie die Salze des Thioharnstoffs haben, ergäbe sich die unwahrscheinliche Formulierung V, für die *Salze*, welche *durch Addition von Säurechloriden* an Thioharnstoff entstehen[4]), die ebensowenig wahrscheinliche Formel VI:

V 

VI 

J. Taylor[5]) glaubt die Sulfoniumformel für die Salze von S-Alkyl-pseudothioharnstoffen durch eine Untersuchung des *chloressigsauren S-Methylpseudothioharnstoffs* bewiesen zu haben. Er schließt folgendermaßen: Ist die Carboxylgruppe an Stickstoff gebunden, so muß sich die Chlormethylgruppe an die Methyl-Schwefelgruppe zu einer Sulfoniumverbindung (VII) anlagern, deren Lösung Chlor-Ionen enthält. Ist dagegen die Carboxylgruppe an den Schwefel gebunden (VIII), so ist das unmöglich, weil ja schon ein Sulfoniumsalz vorliegt:

VII 

VIII 

Da das Chloracetat keine Chlor-Ionen liefert, so muß ihm Formel VIII zukommen.

Taylor übersieht bei dieser Überlegung ganz, daß S-Alkyl-pseudothioharnstoffe nicht Thio*äther*, sondern Thio*ester* sind und daß sie Halogenalkyl nicht am Schwefel, sondern am Imidstickstoff anlagern; da dieser (nicht der Amidstickstoff) im Taylorschen Salz schon die Carboxylgruppe gebunden hat, fällt auch diese Möglichkeit fort.

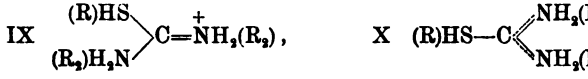
Im übrigen gelten die Überlegungen, welche in der voranstehenden Arbeit über den Sitz der positiven Ladung in den Guanidonium-Ionen angestellt wurden, mutatis mutandis für die

---

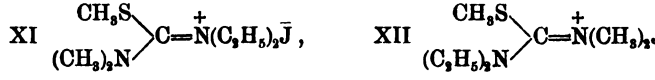
[1]) A. 322, 304 (1902).
[2]) Vgl. S. 170, Anm. 4.
[3]) Schwerlösliches Nitrat!
[4]) Vgl. S. 170, Anm. 3.
[5]) Soc. 117, 6 (1920).

Digitized by Google

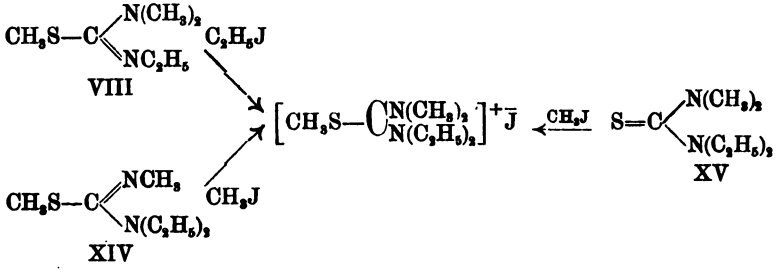
Thiuronium-Ionen, für welche wir die beiden Formeln IX und X vorläufig gleichberechtigt nebeneinander stellen möchten:



Die Formel IX wäre durch Auffindung isomerer Salze XI und XII:



bewiesen. Wir haben deshalb einerseits *Jodäthyl* an den *N.N.S-Trimethyl-N'-äthyl-pseudothioharnstoff*[1]) (XIII), andrerseits *Jodmethyl* an den *N.S.-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-pseudothioharnstoff*[2]) (XIV) angelagert, dabei aber identische Produkte erhalten; das gleiche Salz entstand natürlich auch aus dem normalen *N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff*[3]) (XV) und Jodmethyl:



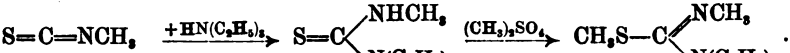
Die Identifizierung erfolgte wieder nach Überführung in die Pikrate mittelst *Thallopikrat.*

Wiewohl eine Isomerie der aus XIII und XIV erhaltenen Salze ein Beweis für die Immoniumformel IX gewesen wäre, bedeutet andererseits ihre Identität noch keine Widerlegung dieser Formel. Es ist denkbar, daß die Valenzverteilungen in XI und XII verschiedene Stabilität besitzen und daher immer die stabilere Elektronenordnung entsteht.

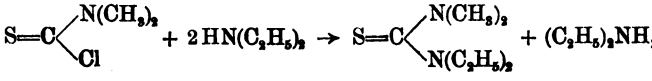
---

[1]) H. Lecher u. F. Graf, voranstehende Mitteilung.

[2]) Dargestellt auf dem Wege:



[3]) Dargestellt nach:



Digitized by Google

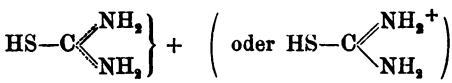
Das Fehlen analoger Isomerien wurde bei Salzen cyclischer Amidine von Otto Fischer[1]) und Sarasin[2]), bei denen offener von Frank Lee Pyman[3]) festgestellt.

3. Die Stärke der Thiuronium-Basen.

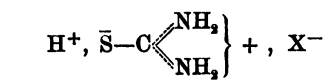
Der *Thioharnstoff* selbst gilt als äußerst schwache Base[4]), ebenso wie seine N-Alkyl-Derivate. Dagegen sind die S-Alkylderivate starke Basen[5]), vergleichbar den Amidinen und Guanidinen. Das Pentamethyl-thiuroniumhydroxyd ist nach unserer Untersuchung eine Base von der Stärke des Ätzkalis.

Im Gegensatz zu der herrschenden Auffassung halten wir auch das unsubstituierte Thiuronium-hydroxyd für eine starke Base, deren Schwäche nur dadurch vorgetäuscht wird, daß gleichzeitig eine stark saure Thiolgruppe vorhanden ist. Sobald diese verestert ist, tritt der stark basische Charakter deutlich hervor.

Im krystallisierten Zustand wird ein Thiuroniumsalz aus den Anionen X^- und den Kationen



zusammengesetzt sein. Die Bindung von Wasserstoff an Schwefel dürfte ähnlich der von Wasserstoff an Chlor im ungelösten Chlorwasserstoff sein. Beim Lösen dissoziiert auch diese Bindung, so daß wir dann in Lösung hauptsächlich die Ionen



haben, d. h. der *Thioharnstoff ist als Zwitterion vorhanden.* Man kann den Vorgang auch so beschreiben, daß beim Lösen des Thiuroniumsalzes in Wasser die überwältigende Zahl der Wasser-Dipole den Thioharnstoff-Dipol aus seiner Verbindung

---

[1]) J. pr. [2] 75, 92 (1907).

[2]) Helv. 6, 370 (1923).

[3]) Soc. 123, 3359 (1923).

[4]) J. Walker, Ph. Ch. 4, 319 (1889). — J. Walker u. E. Aston, Soc. 67, 576 (1895). — P. A. Trübsbach, Ph. Ch. 16, 708 (1895). — J. K. Wood, Soc. 83, 568 (1903). — H. Grossmann, Ch. Z. 31, 1195 (1907).

[5]) Vgl. z. B. M. Delépine, Bl. [4] 7, 991 (1910).

Digitized by Google

mit H^+ und X^- verdrängt. Daß die H—S-Gruppe hier stark sauren Charakter hat, erklärt sich daraus, daß eine sehr nahe positive Ladung aufs abdissoziierende H-Ion abstoßend wirkt.[1])

4. Die Konstitution des Thioharnstoffs.

Demnach scheint der *Thioharnstoff* selbst ein *Zwitterion* XVI oder XVII, ein *„inneres Salz"* zu sein.

XVI $\bar{S}-C(=\overset{+}{N}H_2)-NH_2$, XVII $\bar{S}-C(=NH_2)-NH_2\}+$.

Schon früher hat Emil Alphonse Werner für den Thioharnstoff[2]) (XVIII) und den Harnstoff[3]) (XIX) aus anderen Gründen Formeln aufgestellt, nach denen sie als innere Salze erscheinen:

XVIII $HN=C(NH_2)-S$, XIX $HN=C(NH_2)-O$.

J. Langmuir[4]) hat kurz angedeutet, daß in solchen Formeln die N—S-, bzw. N—O-Bindung polaren Charakter haben müßte:

XVIIIa $HN=C(NH_3^+)-S^-$, XIXa $HN=C(NH_3^+)-O^-$.

Emil A. Werner hat dies nicht erkannt, sonst hätte er kaum die Krallsche Guanidinformel[5]) akzeptiert.[6]) Die Formel XVIIIa ist aber falsch, da sich aus ihr eine unrichtige Verteilung der Wasserstoffatome in den Thiuroniumsalzen ergibt, nämlich $HN=C(NH_3^+)-SH\ X^-$.

Die wichtige Erkenntnis, daß innere Salze, wie z. B. Betaine und Aminosäuren Zwitterionen sind, verdanken wir den grundlegenden Arbeiten Bredigs[7]), F. W. Küsters[8]), Pfeiffers[9]) und Bjerrums.[10])

---

[1]) Vgl. hierzu die wichtigen Überlegungen und Berechnungen N. Bjerrums, Ph. Ch. **104**, 147 (1923).

[2]) Soc. **101**, 2185 (1912). [3]) Soc. **103**, 1013 (1913).

[4]) Am. Soc. **42**, 284 (1920).

[5]) Vgl. die voranstehende Mitteilung.

[6]) Soc. **113**, 624 (1918).

[7]) Ph. Ch. **13**, 302, 323, Anm. (1894). — Z. El. **6**, 33 (1899).

[8]) Z. a. Ch. **13**, 135, Anm. (1897).

[9]) B. **55**, 1762 (1922).

[10]) Ph. Ch. **104**, 147 (1923). — Vgl. ferner G. Carrara u. U. Rossi, R. A. [5] **6 II**, 152, 208 (1897). — K. Winkelblech, Ph. Ch. **36**, 546 (1901).

Digitized by Google

R. Fürth[1]) und O. Blüh[2]) schlossen kürzlich aus der hohen Dielektrizitätskonstante wäßriger Harnstofflösungen[3]) auf ein sehr großes Dipolmoment[4]) des Harnstoffs; ähnlich hohe Dielektrizitätskonstanten wie Harnstofflösungen zeigen auch wäßrige Lösungen der typischen Zwitterionen Glykokoll und Sulfanilsäure. Angaben für Thioharnstoff liegen noch nicht vor.

Von den *bekannten* physikalischen Eigenschaften des Thioharnstoffs sprechen der abnorm hohe Schmelzpunkt, die Löslichkeit in wasserähnlichen Solvenzien, die Unlöslichkeit in typisch organischen Lösungsmitteln für seinen Salzcharakter.

Das chemische Verhalten des Thioharnstoffs steht gut im Einklang mit der neuen Formel. Bei der Salzbildung mit Säuren gehen die Ionen der Säure an die polaren Enden des Moleküls, ebenso addiert sich bei der Einwirkung von Halogenalkyl die Alkylgruppe an den negativen Schwefel, das Halogen an den positiven Stickstoff; bei der Einwirkung von Säurechloriden der Acylrest an den Schwefel, das Chlor an den Stickstoff. Es handelt sich dabei nicht, wie man bisher annahm, um Alkylierung, bzw. Acylierung eines Thiols, sondern eines (inneren) Thiol-*Salzes*.

Von den chemischen Eigenschaften des Schwefelharnstoffs weist ferner seine *große Neigung zur Einlagerung in Komplexe*[5]) auf seinen Dipolcharakter[6]) hin. Wir kommen so zu einer etwas anderen Formulierung der Komplexverbindungen des Thioharnstoffs als P. Pfeiffer[5]), welche an die neuerdings von ihm gegebene[7]) Formulierung der Neutralsalzverbindungen von Aminosäuren erinnert; z. B. für die Verbindung $HgCl_2 + 4$ Thioharnstoff[8]):

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **70**, 63 (1923).

[2]) Ph. Ch. **106**, 341 (1923).

[3]) DE der gesättigten Lösung = 90!

[4]) P. Debye, Phys. Ztschr. **13**, 97 (1912). — Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 777 (1913).

[5]) Literatur: P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922, S. 130.

[6]) Über den Zusammenhang dieser beiden Eigenschaften vgl. G. N. Lewis, Am. Soc. **38**, 762 (1916). — K. Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729 (1921).

[7]) Z. Ang. **36**, 138 (1923). — H. **133**, 31 (1924).

[8]) A. Claus, B. **9**, 226 (1876). — A. Rosenheim u. V. J. Meyer, Z. a. Ch. **49**. 13 (1906).

Digitized by Google

$$\left[\begin{matrix} & -T+ \\ & -T+ \\ Hg^{++} & -T+ \\ & -T+ \end{matrix}\right]^{++} \quad \begin{matrix} Cl^{-}{}^{1}) \\ Cl^{-}. \end{matrix}$$

Wir möchten nicht unterlassen, ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß man nicht *jedes* Thioharnstoff-Derivat als Zwitterion formulieren darf. Sind z. B. azidifizierende Substituenten vorhanden, so verschwinden die basischen Eigenschaften und die Thiolformulierung ist allein berechtigt.

Die Substitution von Wasserstoff am Stickstoff durch Alphylgruppen scheint den polaren Charakter zu schwächen; man kann dies sowohl aus dem Sinken der Schmelzpunkte und Siedepunkte ersehen, als auch daraus, daß nach Heinr. Goldschmidt[2]) die N-Alkyl-Derivate des Thioharnstoffs viel langsamer Jodalkyl addieren als der Thioharnstoff selbst. Dafür, daß indes auch die N-Alphyl-Thioharnstoffe noch gewissen Dipolcharakter besitzen, spricht der Umstand, daß sie höher schmelzen und sieden als die isomeren pseudo-Thioharnstoffe; wir haben ferner beobachtet, daß die normalen Tetraalphyl-Thioharnstoffe durchweg bedeutend rascher Jodalkyl addieren als die isomeren Pseudoverbindungen, obwohl letztere als starke, erstere als ganz schwache Basen gelten.

Es wird interessant sein, zu untersuchen, ob sich die isomeren Tetraalkyl-thioharnstoffe ineinander umwandeln lassen, wie dies Willstätter[3]) zwischen Betainen und Dialkylaminosäureestern festgestellt hat.

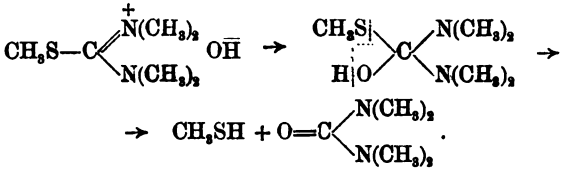
5. Die Zersetzung der S-Alkyl-thiuronium-Basen.

Diese Basen können sich ebenso wie die Guanidoniumhydroxyde nach zweierlei Art zersetzen. Sie zerfallen entweder in Anhydrobase (Pseudothioharnstoff) und Wasser oder gehen in eine *C-Pseudobase* über, die hier in einen Harnstoff und ein Mercaptan zerfällt. Die zweite Art der Zersetzung tritt hier leichter ein als in der Guanidinreihe. Während Lösungen des Hexamethylguanidonium-hydroxyds bei Zimmertemperatur sehr beständig sind, zersetzen sich solche des *Pentamethyl-thiuronium-*

[1]) $-T+$ = Thioharnstoff-Zwitterion.
[2]) Z. El. **19**, 226 (1913); **22**, 339 (1916).
[3]) B. **35**, 584 (1902).

Digitized by Google

hydroxyds schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, in der Hitze rasch, wobei *N.N.N'.N'-Tetramethylharnstoff* und *Methylmercaptan* entstehen:



Die Untersuchungen über die Konstitution des Thioharnstoffs und seiner Salze werden fortgesetzt; analoge Arbeiten in der Reihe des *Harnstoffs* sind im Gang. Es ist wahrscheinlich, daß dem Harnstoff die entsprechende Zwitterformel zu erteilen ist.

Dem *Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir für die Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil.

I. Präparatives.

Pentamethyl-thiuronium-jodid, $CH_3S{-}C{\leqslant}^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}\,J$.

1. *Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-thioharnstoff*[1]) *und Jodmethyl.* — Versetzt man eine etwa 5-proc. Lösung dieses Thioharnstoffs in wasserfreiem Äther mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl, so tritt sofort Trübung ein; schon nach einigen Minuten scheiden sich größere Krystalle des Jodmethylats ab. Nach 48stündigem Stehen im Dunkeln wird möglichst rasch abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen.

2. *Aus N.N.N'.S-Tetramethyl-pseudothioharnstoff und Jodmethyl.* — Versetzt man eine etwa 5-proc. Lösung dieses Pseudothioharnstoffs in absolutem Äther mit Jodmethyl, so bleibt sie zunächst klar; erst nach $^1/_4$ Stunde tritt leichte Trübung ein. Nach 48stündigem Stehen im Dunkeln sind erst etwa 10 Proc. der berechneten Jodidmenge abgeschieden; über 80 Proc. des angewandten Tetramethylpseudothioharnstoffs können durch

[1]) Durch Vakuumdestillation und Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt; Schmelzp. 78°.

Digitized by Google

Vakuumdestillation wiedergewonnen werden. Daher wurde bei einem zweiten Versuch ohne Verdünnungsmittel gearbeitet; die Reaktion trat sofort ein, nach etwa 1 Stunde war das Gemisch völlig erstarrt.

Nach Konstanztrocknung im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd enthält das Jodid kein Krystallwasser.[1])

0,1906 g Subst.: 0,1640 g AgJ. — 0,1983 g Subst.: 0,1760 g $BaSO_4$.

$C_6H_{15}N_2JS$ (274,15)	Ber. J 46,30	S 11,69
	Gef. „ 46,51	„ 12,19.

Farblose, *äußerst* hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bei sehr großer Konzentration kann man aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisieren, wobei man schöne Nadeln erhält. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich die Substanz ab etwa 155° (korr.) zunehmend gelb, dann zeigt sich Jod[2]) in den oberen Teilen des Röhrchens, um 170° beginnt stärkeres Sintern, bei etwa 180 bis 185° (korr.) erfolgt unter Gasentwicklung Bildung einer hellgelben Schmelze.

Pentamethyl-thiuronium-pikrat, $CH_3S—C\langle^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, $C_6H_2O_7N_3$. — Die Verbindung wurde in gleicher Weise aus dem Jodmethylat des normalen und pseudo-Tetramethyl-thioharnstoffs dargestellt: 3 g Jodid wurden in 30 ccm Wasser gelöst, die Lösung wurde mit der äquivalenten Menge *Thallo-pikrat* 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert und im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet.

Das Pikrat aus dem Jodmethylat 1. schmolz bei 92—93° (korr.), das aus dem Jodmethylat 2. bei 91,5—93,5° (korr.), die Mischprobe bei 92—93,5°. *Die beiden Pikrate* (und somit auch die beiden Jodide, aus denen sie hergestellt wurden) *sind demnach identisch.*

0,2131 g Subst.: 0,3012 g CO_2, 0,0933 g H_2O. — 0,2477 g Subst.: 40,6 ccm trockn. N (742 mm, 20°). — 0,2687 g Subst.: 0,1702 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{17}O_7N_5S$ (375,31)	Ber. C 38,38	H 4,57	N 18,67	S 8,54
	Gef. „ 38,56	„ 4,90	„ 18,64	„ 8,70

[1]) Nach Delépine + $1H_2O$.

[2]) Apparat mit konz. Schwefelsäure gefüllt.

Digitized by Google

Schöne gelbe Nadeln, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierbar, nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen im Reagierglas gibt die Substanz zuerst eine orangegelbe Schmelze, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Dunkelfärbung und verpufft dann harmlos.

N-N-Dimethyl-thiocarbaminsäure-chlorid[1]), $S{=}C{<}^{N(CH_3)_2}_{Cl}$. — Zu einer Mischung von $^1/_4$ Mol Thiophosgen mit 150 ccm Benzol ließen wir unter Eis-Kochsalzkühlung eine Lösung von $^1/_2$ Mol Dimethylamin in 325 ccm Benzol tropfen. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Dimethylaminhydrochlorids wurde zuerst das Benzol, dann das Thiocarbaminsäure-chlorid im Vakuum abdestilliert. $Kp._{10}$ 98°, Ausbeute nur 10 g. Das schwach gelbliche Produkt vom Schmelzp. 42° wurde ohne weitere Reinigung verarbeitet auf:

N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff, $S{=}C{<}^{N(CH_3)_2}_{N(C_2H_5)_2}$.

Eine Lösung von 8,5 g des Chlorids in 250 ccm Benzol wurde mit 15 g (Überschuß) wasserfreiem Diäthylamin versetzt. Die Reaktion wurde durch 6stündiges Kochen unter Rückfluß beendet. Das abgeschiedene Diäthylamin-hydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum fraktioniert.

Farbloses Öl von schwachem Geruch, $Siedep._{10}$ 119—120° (korr.).

0,2167 g Subst.: 0,4190 g CO_2, 0,1976 g H_2O. — 0,2681 g Subst. 0,3930 g $BaSO_4$.

$C_7H_{16}N_2S$ (160,21)	Ber. C 52,43	H 10,08	S 20,02
	Gef. „ 52,73	„ 10,20	„ 20,13.

N-Methyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff, $S{=}C{<}^{NH.CH_3}_{N(C_2H_5)_2}$. — Eine Lösung von 17 g Diäthylamin in 50 ccm Wasser wurde unter Kühlung zu einer Suspension von 15 g Methylsenföl in 50 ccm Wasser getropft. Die Umsetzung wurde durch Schütteln beendet. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes schied sich ölig ab, der Rest wurde durch Eindampfen gewonnen. Die Substanz krystallisierte beim Reiben, Ausbeute quantitativ. Zur Reinigung wurde in sehr wenig Toluol gelöst und bei −15° mit Benzin gefällt. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 36° bis 37,5° (korr.).

[1]) Billeter, B. **26**, 1686 (1893).

Digitized by Google

0,2065 g Subst.: 0,3742 g CO_2, 0,1838 g H_2O.

$C_6H_{14}N_2S$ (146,20)	Ber. C 49,25	H 9,65
	Gef. „ 49,42	„ 9,96.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol; schwer in kaltem Wasser, Benzin.

N.S-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-pseudothioharnstoff, $CH_3S-C<^{NCH_3}_{N(C_2H_5)_2}$. — Eine Lösung von 15 g des eben beschriebenen Thioharnstoffs und 13 g Dimethylsulfat in 150 ccm Methylalkohol wurde etwa 3 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, dann eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Äther überschichtet und unter Kühlung mit 50-proc. Kalilauge versetzt. Die abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen. Siedep.$_{10-11}$ 79—80° (korr.). Ausbeute gegen 90 Proc. der Theorie.

0,1594 g Subst.: 0,3050 g CO_2, 0,1447 g H_2O. — 0,1640 g Subst.: 0,2378 g $BaSO_4$.

$C_7H_{16}N_2S$ (160,21)	Ber. C 52,43	H 10,08	S 20,02
	Gef. „ 52,19	„ 10,16	„ 19,82.

N.N.S-Trimethyl-N'.N'-diäthyl-thiuronium-jodid, $CH_3S-C<^{N(CH_3)_2J}_{N(C_2H_5)_2}$.

1. *Aus N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff und Jodmethyl*: $S=C<^{N(CH_3)_2}_{N(C_2H_5)_2} + CH_3J$. — Eine etwa 5-proc. absolut-ätherische Lösung des Thioharnstoffs wurde mit Jodmethyl gemischt. Die Abscheidung des Jodids begann nach 10 Minuten und war in 4 Tagen größtenteils beendet.

2. *Aus N.N.S-Trimethyl-N'-äthylpseudothioharnstoff u. Jodäthyl*: $CH_3S-C<^{N(CH_3)_2}_{NC_2H_5} + C_2H_5J$. — Trotzdem diese Anlagerung auch ohne Verdünnungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam erfolgt, wurde das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, um die Reaktion unter gleichen Bedingungen wie die analogen Additionen erfolgen zu lassen. 3 g Pseudothioharnstoff wurden mit 4 g Jodäthyl gemischt. Nach 14tägigem Stehen hatten sich erst 0,6 g des Thiuroniumjodids ausgeschieden die ins Pikrat verwandelt wurden.

Digitized by Google

3. *Aus N.S.-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-pseudothioharnstoff und Jodmethyl*: $CH_3S—C\lessdot^{NCH_3}_{N(C_2H_5)_2} + CH_3J$. — Die Addition erfolgt *ohne* Verdünnungsmittel ziemlich rasch. Nach 10 Minuten beginnt die Mischung Krystalle auszuscheiden, nach 12 Stunden ist sie völlig erstarrt.

Das N.N.S-Trimethyl-N'.N'-diäthyl-thiuronium-jodid bildet farblose, hygroskopische Krystalle, die ungefähr bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester. Wegen der Zerfließlichkeit haben wir auf den Nachweis der Identität der drei Jodide durch Mischprobe verzichtet und sie gleich übergeführt ins:

N.N.S-Trimethyl-N'.N'-diäthyl-thiuronium-pikrat,

$$CH_3S—C\lessdot^{N(CH_3)_2}_{N(C_2H_5)_2}.[C_6H_2O_7N_3].$$

Diese Überführung erfolgte wieder mit *Thallo-pikrat*, wie bei der Darstellung des Pentamethyl-thiuronium-pikrates beschrieben, nur haben wir in verdünnterer Lösung gearbeitet, weil sonst mit dem Thalliumjodür das Thiuroniumpikrat zum Teil ausfällt. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser.

Das Pikrat bildet gelbe Krystalle. Das Produkt aus dem Jodid 1. schmolz bei 78,5—82°, 2. 80—83°, 3. 79,5—81,5°; die Mischprobe aus 1. und 3. 80—81,5°, aus 2. und 3. 79,5—83° (alle Schmelzpunkte korr.). *Die drei Pikrate und somit auch die drei Jodide sind also identisch.*

0,1653 g Subst.: 0,2520 g CO_2, 0,0747 g H_2O. — 0,2682 g Subst.: 0,1514 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{21}O_7N_3S$ (403,28)	Ber. C 41,66	H 5,25	S 7,95
	Gef. „ 41,58	„ 5,06	„ 7,75.

II. Zersetzung des Pentamethyl-thiuronium-hydroxyds.

Eine Lösung von 6,12 g des Jodids in 60 ccm Wasser wurde in einem Rundkolben mit $^1/_1$ n-Natronlauge ($1^1/_2$ Mol. NaOH auf 1 Mol. Jodid) versetzt; sofort trat deutlicher Geruch nach Methylmercaptan auf. Der Kolben wurde gleich mit Rückflußkühler versehen, dieser letztere mit einer Volhardschen Vorlage verbunden, welche alkoholische Quecksilberchloridlösung enthielt. Durch die Apparatur wurde ein langsamer CO_2-freier Luftstrom geleitet. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, in der Vorlage erschien bald ein Niederschlag

Digitized by Google

von Methylmercapto-quecksilberchlorid. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen war die Entwicklung von Methylmercaptan beendet, nach 2stündigem Sieden wurde der Versuch abgebrochen. Ausbeute an *Methyl-mercapto-quecksilberchlorid* (CH_3SHgCl) 6,17 g (etwa 98 Proc. der Theorie).

0,2380 g Subst.: 0,1950 g HgS.

Ber. Hg 70,85 Gef. Hg 70,63.

Die Lösung im Kolben wurde mit $^1/_1$ n-Salzsäure (Methylorange) neutralisiert, dann unter vermindertem Druck in einigen Etappen eingeengt und eingedampft; nach jeder Etappe wurde ausgeäthert. Die Ätherextrakte enthielten *N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff*[1]), von dem 1,73 g (etwa 66 Proc. der Theorie) bei 177° (unkorr.) übergingen.

0,1792 g Subst.: 0,3393 g CO_2, 0,1730 g H_2O.

$C_5H_{12}ON_2$ (116,15) Ber. C 51,68 H 10,42

Gef. „ 51,65 „ 10,80.

III. Untersuchung der Stärke der Pentamethyl-thiuronium-base.

Eine Lösung von 8,6269 g Pentamethyl-thiuronium-jodid in 250 ccm Wasser wurde mit einer äquimolekularen Lösung von Jodkalium (5,2251 g in 250 ccm Wasser) verglichen. Die Vergleichslösungen wurden mit dem gleichen Wasser bereitet. Je 50 ccm beider Lösungen wurden mit der gleichen Tropfenzahl einer Indicatorlösung versetzt; der Farbton war beiderseits gleich. Dann wurden beide Proben nebeneinander auf Umschlag titriert; der Verbrauch an $^1/_{10}$ n-Säure, bzw. Lauge war beiderseits der gleiche.

1. Methylrot (10 Tr. 0,02-proc. Lösung).
   Umschlag von schwach Gelb nach Rot durch 1 Tr. $^1/_{10}$ n-Salzsäure.
2. Neutralrot (10 Tr. 0,02-proc. Lösung).
   Umschlag von schwach Rosa nach Gelb durch 1 Tr. $^1/_{10}$ n-Natronlauge.
3. Phenolphthalein (25 Tr. 1-proc. Lösung).
   Umschlag von Farblos nach Rosa durch 2 Tr. $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

Pentamethyl-thiuronium-jodid reagiert also ebenso absolut neutral wie Kaliumjodid, das entsprechende Hydroxyd ist eine Base von der Stärke des Ätzkalis.

[1]) W. Michler u. C. Escherich, B. 12, 1164 (1879). — Franchimont, R. 3, 228 (1884); Siedep.$_{766}$ = 177,5° (korr.).

Digitized by Google

Studien in der Camphenilanreihe;

von *S. Namétkin.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der 2. Universität Moskau.]

(Eingelaufen am 28. April 1924.)

In seinen klassischen Untersuchungen über die nitrifizierende Wirkung von verdünnter Salpetersäure (1893—1906) berührte M. Konowaloff verschiedene Klassen der organischen Verbindungen. Seine Forschungen auf dem Gebiete der bicyclischen Verbindungen mußten aber auf große Schwierigkeiten stoßen, und zwar wegen der Unzugänglichkeit der bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei denen die Anwendung der Reaktion von M. Konowaloff besonders wertvolle Resultate erwarten ließ.

Seit der Zeit hat jedoch die Methodik der Kohlenwasserstoffdarstellung äußerst große Fortschritte gemacht. Dank den neuesten Hydrogenisationsmethoden und auch dank den Untersuchungen von N. Kischner[1]) und L. Wolff[2]) sind solche bicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe leicht zugänglich geworden, welche noch unlängst entweder gar nicht, oder nur als nicht individuelle Stoffe bekannt waren. Die Anwendung der Reaktion von M. Konowaloff für diese Stoffe zog deshalb die Aufmerksamkeit auf sich, weil sie erlaubte, die bicyclischen Systeme von *Fenchon*, *Campher* usw. mittels einer Methode näher zu studieren, die bis zur letzten Zeit unbenutzt geblieben war.

Systematische Untersuchungen in dieser Richtung sind von uns schon vor 10 Jahren begonnen worden, und die entsprechenden Resultate erschienen von Zeit zu Zeit im Journal der Russ. Chemischen Gesellschaft, dennoch scheint wegen der Verhältnisse der letzten Jahre ein beträchtlicher Teil derselben sogar für die Chemiker, die in benachbarten Gebieten arbeiten, unbekannt geblieben zu sein. Dasselbe bezieht sich auch auf

[1]) Ж. **42**, 1668 (1910); **43**, 582, 951, 1132, 1398, 1554, 1563 (1911) usw.

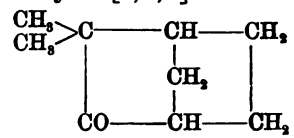
[2]) A. **394**, 86 (1912).

Digitized by Google

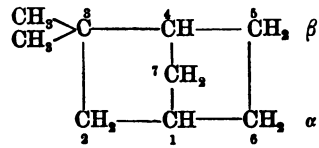
unsere Untersuchungen in der Camphenilanreihe und wir halten es deshalb für angebracht, weitere chemische Kreise an sie zu erinnern, besonders da diese Untersuchungen im Zusammenhange mit der neuerlich in diesen Annalen veröffentlichten Arbeit von G. Komppa und R. H. Roschier[1]) teilweise eine ganz neue Erklärung, als 8 Jahre zuvor bekommen.

Camphenilan wurde von uns mittelst katalytischer Zersetzung des Camphenilon-hydrazons nach N. Kischner erhalten. Die Entstehung des Camphenilons bei der trocknen Destillation des Bleisalzes der Camphen-Camphersäure (G. Komppa und Hintikka[2]), welche fast gleichzeitig von P. Lipp[3]) synthetisiert wurde, entscheidet gänzlich die Frage über die Struktur dieses bicyclischen Ketons im Sinne der Formel (I), die ihm von G. Wagner[4]) zugeschrieben worden ist. Im vollen Einklange mit dieser Formel steht auch die Bildung der Isocamphoronsäure, die ich bei Erhitzung des Camphenilons auf 140—145° im Druckrohre mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) beobachtete.[5]) Also muß der dem Camphenilon entsprechende bicyclische Kohlenwasserstoff Camphenilan (II) die Struktur des 3,3-Dimethyl-dicyclo-[1,7,4]-hexan haben.[6])

I



II



Camphenilan wird durch verdünnte (spez. Gew. 1,075) Salpetersäure nur bei sehr hoher Temperatur, nämlich bei etwa 140—145°, angegriffen und in dieser Hinsicht ist er den beständigsten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe ähnlich. Die experimentellen Resultate, die wir bei der Untersuchung der Endprodukte dieser Reaktion erhalten haben, illustrieren vortrefflich die Gesetzmäßigkeiten, die von uns bei der Anwendung der Reaktion von M. Konowaloff für verschiedene bicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe festgestellt worden sind.[7])

[1]) A. **429**, 175 (1922). [2]) B. **47**, 1550 (1914).
[3]) B. **47**, 871 (1914). [4]) Ж. **31**, 680 (1899).
[5]) Ж. 48, 453 (1916); C. **1923**, I, 1500.
[6]) Nach Grignard, Bull. [4] **11**, 124 (1912).
[7]) Ж. 47, 405 (1915); C. **1916**, I, 884.

Digitized by Google

Vor allem erwies sich, daß Camphenilan beim Nitrieren niemals tertiäre Nitroverbindungen liefert, obwohl es zwei tertiäre Wasserstoffatome (bei C^1 und C^4) hat; man erhält als einziges stickstoffenthaltendes Reaktionsprodukt nur sekundäre Nitroverbindungen. Denkt man aber daran, daß bei der Reaktion von M. Konowaloff tertiäre Nitroverbindungen immer in überwiegender Menge gebildet werden, so erblickt man sofort den besonderen Charakter der tertiären Wasserstoffatome, die mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, die im Camphenilan gleichzeitig an der Bildung beider Ringe beteiligt sind.[1])

Eine zweite Eigentümlichkeit, auf die man auch aufmerksam machen muß, bietet die Bildung der sekundären Nitroverbindungen. Es ist wohl bekannt, daß die Nitrogruppe beim Nitrieren der Paraffine sowohl als auch der Naphthene, immer eine streng bestimmte Stelle einnimmt, so daß in Wirklichkeit aus mehreren möglichen sekundären Nitroverbindungen nur eine einzige erhalten werden kann. Ein ganz anderes Bild finden wir bei den bicyclischen Kohlenwasserstoffen. Salpetersäure wirkt hier auf beide Ringe parallel, und man erhält unter den Reaktionsprodukten isomere Nitroverbindungen, welche die Nitrogruppe in verschiedenen Ringen des bicyclischen Systems haben.

Die Lage der Nitrogruppen bestimmen wir durch Überführung der sekundären Nitroverbindungen in die entsprechenden Ketone, was beim Oxydieren der alkalischen Lösung der sekundären Nitrokörper mit Kaliumpermanganat bei 0° geschieht.[2]) Camphenilan gibt bei dieser Behandlung 2 Ketone, welche die Konstitution der ursprünglichen Nitroverbindungen eindeutig bestimmen; es sind: 1. Camphenilon und 2. ein Isomeres des Camphenilons und des Apocamphers, das wir als *Isocamphenilon* bezeichnet haben.

Die Wirkung von Salpetersäure auf die bicyclischen Kohlenwasserstoffe liefert auch stickstofffreie Produkte, unter welchen vor allem beträchtliche Mengen der entsprechenden

---

[1]) Vgl. M. Konowaloff, Ж. 34, 943 (1902).

[2]) Vgl. S. Nametkin u. E. Pozdnjakoff, Ж. 45, 1420 (1913) C. 1914, I, 757.

Digitized by Google

Ketone auftreten. Der Mechanismus der Keton-Aldehydbildung bei Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe ist von mir schon vor mehreren Jahren aufgeklärt worden.[1]) Schon damals wurde gezeigt, daß dank der energischen Wirkung von Salpetersäure auf Ketone nur Spuren von letzteren in den Reaktionsprodukten konstatiert werden können. Bicyclische Ketone reagieren aber mit Salpetersäure nicht so heftig, wie die monocyclischen oder offenen Ketone. Dieser Umstand erklärt augenscheinlich das Entstehen des Ketons als Hauptprodukt bei dieser Reaktion.

Wie zu erwarten war, stellt das Keton, das aus den Nitrierungsprodukten des Camphenilans abgeschieden wurde, ein Gemenge derselben Ketone — des Camphenilons und des Isocamphenilons — dar, welche zum ersten Male von uns beim Behandeln der alkalischen Lösung der isomeren Nitrocamphenilane mit Permanganat erhalten wurden. Auch die zweibasische Säure, die nach dem Nitrieren des Camphenilans aus der wäßrigen Schicht abgetrennt wurde, erwies sich als identisch mit dem Oxydationsprodukt eines der eben genannten Ketone — des Isocamphenilons. Diese Beziehungen betonen nochmals, daß die Oxydations- und Nitrierungsreaktionen mittelst Salpetersäure immer parallel verlaufen, was schon wiederholt von M. Konowaloff und später auch von mir erörtert wurde.

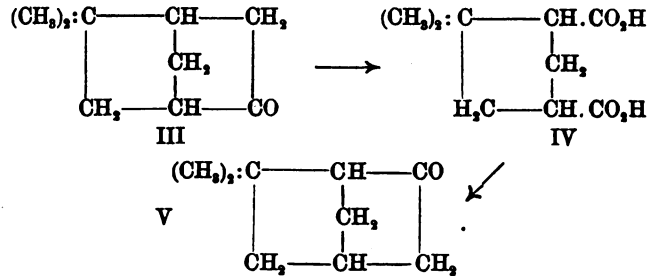
Wenn wir für Camphenilan die oben angeführte Formel (II) annehmen, so ist leicht einzusehen, daß bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure nur eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ zu erwarten ist. Sie stellt ein neues Isomeres der Apocamphersäure dar und ist von uns als *Apofenchocampher-säure* benannt worden. Dieser Säure muß die Struktur einer *1,1-Dimethyl-cyclopentan-2,4-dicarbonsäure* (IV) zukommen.

Viel verwickelter ist die Frage bezüglich der Konstitution des Isocamphenilons. Der Hauptpunkt dieser Frage liegt in dem eben erwähnten Übergang des Isocamphenilons in die Apofenchocamphersäure. Es ist aber klar, daß die genannte Säure nicht aus einem, sondern aus zwei isomeren Ketonen, dem α-Isocamphenilon (III) und dem β-Isocamphenilon (V), die

[1]) B. 42, 1372 (1909); auch Ж. 41, 152 (1909); 42, 582 (1910).

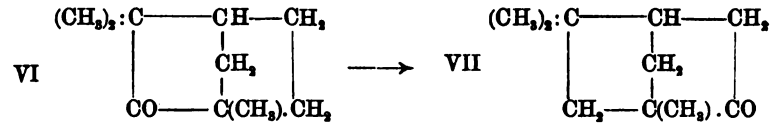
Digitized by Google

sich voneinander nur durch die Lage der Carbonylgruppe unterscheiden, entstehen kann:



Um die Frage zu beantworten, welche von diesen beiden Formeln unserem Isocamphenilon zugeschrieben werden muß, stellten wir unser Keton dem Fenchocamphoron von G. Komppa und Hintikka gegenüber.[1])

Die Analogie zwischen Fenchon und Camphenilon veranlaßte die genannten Autoren, für Camphenilon dieselbe Reihe von Umwandlungen durchzuführen, die von Bertram und Helle[2]) zur Gewinnung des Isofenchons (VII) aus Fenchon (VI) verwendet wurde. Diese letztere Umwandlung kann jetzt in folgender Weise ausgedrückt werden.



Auf Grund der Analogie dieser Übergänge können wir mit G. Komppa und Hintikka annehmen, daß das Fenchocamphoron, welches die genannten Forscher aus Camphenilon (I) auf demselben Wege, wie Isofenchon aus Fenchon erhalten haben, die Carbonylgruppe in der α-Stellung hat, d. h. daß dieses Fenchocamphoron ein α-Isocamphenilon ist. Der Vergleich dieses Ketons mit unserem Isocamphenilon muß augenscheinlich die Frage über die Konstitution des letzteren endgültig entscheiden. Es erwies sich, daß diese beiden Ketone, wie aus der beigefügten Tabelle folgt, sich sehr wesentlich unterscheiden. Aus diesem Grunde sind wir berechtigt zu

[1]) A. 387, 293 (1912). [2]) J. pr. 61, 293 (1900).

Digitized by Google

schließen, daß, wenn dem Keton von G. Komppa und Hintikka tatsächlich die Struktur eines α-Isocamphenilons zukommt, das von uns erhaltene Isomere des Camphenilons das β-Isocamphenilon sein muß.

Unser Keton:	Keton von K. und H.:
Schmelzp. 63—65°	Schmelzp. 55—57°.
Semicarbazone:	
Schmelzp. 192—193°	Schmelzp. 225—226°.

In der neuen Arbeit von G. Komppa und R. H. Roschier[1]) finden wir ganz neue Angaben bezüglich der berührten Fragen. Vor allem wurde eine wesentliche Lücke der vorhergehenden Abhandlung ausgefüllt, indem die genannten Forscher den dem Fenchocamphoron entsprechenden Alkohol in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydierten. Die entstehende zweibasische Säure erwies sich als identisch mit unserer rac. *cis*-Apofenchocamphersäure, was völlig mit den oben erwähnten Annahmen von G. Komppa und Hintikka über die Struktur des Fenchocamphorons übereinstimmt. Sonderbarerweise behaupten aber G. Komppa und R. H. Roschier, daß diese Säure kein Anhydrid gibt und schreiben ihr deshalb die Transkonfiguration zu. Scheinbar blieb ihnen unsere speziell der rac. Apofenchocamphersäure[2]) gewidmete Arbeit, in der das Anhydrid dieser Säure beschrieben und analysiert worden ist, unbekannt.

Noch interessantere Angaben finden wir in dieser Abhandlung über das racemische Fenchocamphoron, welches bis jetzt von diesen Autoren nur in einer Menge von etwa 0,8 g erhalten wurde. Aus diesem Grunde ist es natürlich, daß alle Angaben über diese Verbindung mit großer Vorsicht betrachtet werden müssen, besonders da das Keton den Angaben der Autoren gemäß nur teilweise fest war. Dennoch ist es bemerkenswert, daß die Eigenschaften dieses zwischen Filtrierpapier getrockneten Ketons nach den neuen Angaben sich wesentlich verschieden von denen des früheren Präparates erwiesen, nämlich:

Keton: Schmelzp. 60—63°; sein Semicarbazon: 200—201°.
(Eine andere Bestimmung gibt für den Schmelzpunkt des Semicarbazons 196—197°.)

---

[1]) A. **429**, 175 (1922). [2]) Ж. **49**, 417 (1917).

Digitized by Google

Die vergleichende Zusammenstellung dieser Eigenschaften mit denen unseres Isocamphorons zeigt, daß sich der Unterschied zwischen unserem Keton und dem Fenchocamphoron von G. Komppa in hohem Grade vermindert hat. Ein etwas niedriger Schmelzpunkt des Ketons als bei uns, und ein wenig höherer Schmelzpunkt des entsprechenden Semicarbazons können leicht durch die unvollständige Reinheit des Fenchocamphorons erklärt werden, was bei der Arbeit mit solchen Mengen, wie sie den genannten Autoren zur Verfügung standen, natürlich ist. Es scheint uns sehr wahrscheinlich, daß das Keton dieser Forscher eine kleine Beimengung von Camphenilon (Schmelzp. 35—36°, seines Semicarbazons Schmelzpunkt 224—225°) hatte, welch letztere die gezeigte Veränderung der physikalischen Eigenschaften hervorrufen muß.

Nehmen wir die angeführten Annahmen als richtig, so müssen wir in Übereinstimmung mit den neuen Angaben über die Eigenschaften des Fenchocamphorons unsere Vorstellung über die Struktur unseres Isocamphenilons ändern. Wahrscheinlich sind diese Ketone vollständig identisch, so daß unser Keton nicht ein β-Isocamphenilon, wie wir es früher infolge der alten und nicht genügend exakten Angaben von G. Komppa und Hintikka annahmen, sondern ein α-Isocamphenilon ist. Wenn dieser neue Gesichtspunkt für die Struktur unseres Ketons sich bestätigt, so hätten wir vollständige Analogie in der Wirkung von verdünnter Salpetersäure auf zwei bicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe: Camphenilan und α-Methylcamphenilan, d. h. Fenchan. So wie beim Nitrieren des Fenchans die Bildung isomerer Nitroverbindungen, welche den isomeren Ketonen, Fenchon und Isofenchon[1]) entsprechen, stattfindet, so würde auch die Nitrierung des Camphenilans zur Bildung zweier Nitrocamphenilane, deren eines dem Camphenilon, das andere aber dem Isocamphenilon (α) entspräche, führen.

Noch näher stimmen die Eigenschaften unseres Isocamphenilons mit denen des reineren Fenchocamphorons (III) überein, welches schon lange von O. Wallach[2]) bei stufenweiser Oxydation des D-d-Fenchons erhalten war. In der neusten Zeit ist dieses Fenchocamphoron (racem.) von G. Komppa und R. H. Roschier[3]) dargestellt und etwas näher studiert worden, wobei die alten Angaben von O. Wallach hinsichtlich des

[1]) Ж. **47**, 1590 (1915); C. **1916**, II, 253.

[2]) A. **263**, 152 (1891); **300**, 313 (1898); **302**, 377 (1898); **315**, 291 (1901).

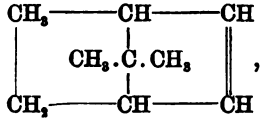
[3]) Ann. Acad. Scient. fennicae, Serie A, Bd. VII, **14**, 1—8 (1915); C. **1917**, I, 407.

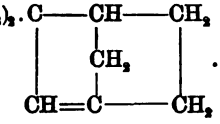
Digitized by Google

weiteren Oxydationsprodukts von diesem Keton korrigiert wurden: als solches erwies sich unsere Apofenchocamphersäure. Dasselbe Keton hat nach G. Komppa und R. H. Roschier folgende Eigenschaften:

Keton: Schmelzp. 64—66°; sein Semicarbazon: Schmelzp. 195—196°.

Zum Schlusse halte ich es für notwendig, noch auf eine Seite von G. Komppas Untersuchungen auf dem Gebiete der Camphenilonabkömmlinge aufmerksam zu machen, nämlich auf die Struktur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, deren Gemenge sowohl bei der Dehydratation des Camphenilols unter verschiedenen Bedingungen, wie auch beim Behandeln des Camphenilon-dichlorids (aus Camphenilon) mit metallischem Natrium erhalten wird. In allen diesen Fällen entstanden immer, obwohl in verschiedenen Proportionen, zwei isomere Kohlenwasserstoffe: der eine von beiden erwies sich als Apobornylen (VIII), der andere wurde von G. Komppa und Hintikka zuerst Camphenilen genannt und seine Struktur wurde von den genannten Forschern durch folgende Formel (IX) ausgedrückt:

VIII 

IX 

Diese Struktur des Camphenilens schien uns immer sehr wenig wahrscheinlich[1]), und tatsächlich zeigte nähere Untersuchung des erwähnten Gemenges, daß Camphenilen eine tricyclische Struktur hat, d. h. mit Apocyclen (X) identisch ist.[2])

Somit liegt hier ein neuer Fall der Dehydratation des bicyclischen Alkohols an der Stelle 1—3 vor, wobei, wie G. Komppa und R. H. Roschier gezeigt haben, diese Richtung bei der Dehydratation des Camphenilols nach der Xanthogenatmethode prädominierend zu sein scheint. Zu dem von diesen Autoren angeführten Beispiel der Dehydratation des Borneols[3]) erlauben wir uns auch unsere Beobachtung beizufügen, nämlich die Bildung des Cyclofenchens bei der Dehydratation des Fenchylalkohols[4]) nach der Xanthogenatmethode; ferner erinnern wir an die von uns ausgesprochene Annahme, daß diese Richtung der Reaktion einen allgemeinen Charakter bei der Dehydratation der bicyclischen Alkohole hat und wahrscheinlich immer den Grundprozeß, welcher in der Richtung 1—2 verläuft, begleitet.[5])

Die Hydratation des Apocyclens nach Bertram und Walbaum, welche von G. Komppa und Hintikka zur Gewinnung des Fencho-

---

[1]) Vgl. S. Nametkin, Die Untersuchungen auf dem Gebiete der bicyclischen Verbindungen. Moskau 1916, S. 144. Russ.

[2]) G. Komppa u. R. H. Roschier, A. **429**, 175 (1922).

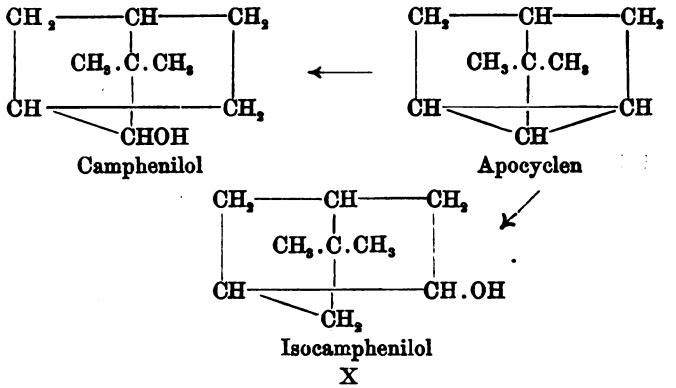
[3]) Tschugajew u. Budrick, A. **388**, 280 (1912).

[4]) S. Nametkin u. Frl. Seliwanoff, Ж. **49**, 417 (1917); C. **1923**, III, 665. Vgl. auch W. Qvist, A. **417**, 278 (1918).

[5]) J. pr. **106**, 26 (1923).

Digitized by Google

camphorols verwirklicht wurde, kann aber theoretisch in zwei Richtungen verlaufen: die eine müßte tatsächlich zum Fenchocamphorol (α-Isocamphenilol), die andere zum isomeren Alkohol Camphenilol führen:



Der Analogie mit der Hydratation des Fenchocycles[1]) zufolge muß man annehmen, daß in Wirklichkeit die Reaktion hier in den beiden genannten Richtungen verläuft; und wenn dies der Fall ist, so erhält die oben von uns ausgesprochene Annahme, daß das Fenchocamphoron von G. Komppa und R. H. Roschier (α-Isocamphenilon) eine Beimengung von Camphenilon enthält, eine ernste theoretische Begründung.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Frl. *A. Chuchrikoff.*)

Als Ausgangsprodukt für die Arbeit diente Camphenilon, welches aus dem racemischen Camphen nach Komppa und Hintikka dargestellt wurde. Der Hauptteil des Ketons siedete beim Fraktionieren bei 192° bis 194° (korr.) und erstarrte zu einer krystallinischen Masse; Schmelzp. 35—36°.

Camphenilon-hydrazon, $C_9H_{14}:N.NH_2$.

Das Hydrazon ist leicht zu erhalten beim Erhitzen dieses Ketons mit Hydrazin-hydrat in eingeschmolzenen Röhren. Auf je 50 g Camphenilon nimmt man 35 g Hydrazin-hydrat; man erhitzt 10 Stunden auf 210°. Das krystallinische Reaktionsprodukt wurde nachher in Äther gelöst, mit geglühter Pottasche getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Das Hydrazon ging bei 119—120° (17 mm) ohne Rückstand über und erstarrte in der Vorlage. Beim Fraktionieren des Hydrazons unter gewöhnlichem Druck geht zuerst

[1]) Vgl. O. Aschan, A. 387, 34 (1912).

Digitized by Google

eine trübe Flüssigkeit über, die nach ungereinigtem Petroleum riecht und in konz. Schwefelsäure mit dunkelorange Farbe sich löst. Nach einiger Zeit wird die Temperatur konstant und der Rückstand geht fast völlig bei 236—238° (753 mm) über. Das in der Kälte abgepreßte Hydrazon schmilzt bei 29—31°. Aus 365 g Camphenilon werden 315 g Hydrazon gewonnen.

0,1557 g Subst.: 25,4 ccm N (21°, 741 mm).

$C_9H_{14}:N.NH_2$ Ber. N 18,4 Gef. N 18,02.

Camphenilon-azin, $C_9H_{14}:N.N:C_9H_{14}$.

Nach dem Abdestillieren des rohen Hydrazons bleibt in dem Kolben eine kleine Menge des Azins. Es ist eine krystallinische Substanz, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Äther und Benzol, beim Erwärmen auch in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Petroläther. Nach Umkrystallisieren aus Äthylalkohol ist das Azin völlig rein und schmilzt bei 148,5°. Beim langsamen Verdunsten der Benzollösung krystallisiert es in großen farblosen Prismen. Beim gelinden Erwärmen mit 10-proc. Salzsäure geht das Azin leicht in Lösung, wobei eine Zersetzung in Keton und Hydrazin-chlorhydrat eintritt.

0,1311 g Subst.: 0,3820 g CO_2, 0,1218 g H_2O. — 0,1348 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{18}H_{28}N_2$	Ber. C 79,41	H 10,29	N 10,5
	Gef. „ 79,50	„ 10,39	„ 10,3.

Camphenilan, C_9H_{16}.

Die Zersetzung des Hydrazons nach N. Kischner geschieht sehr leicht in einem silbernen Kolben. Auf je 50 g Hydrazon nahmen wir 2 g Ätzkali und einige platinierte Thonstückchen. Beim Erhitzen auf nicht mehr als auf 150° (Thermometer im Dephlegmator) destilliert der Kohlenwasserstoff mit Spuren des Hydrazons leicht ab. Er wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure, nachher mit starker Schwefelsäure bearbeitet; dann mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Der Kohlenwasserstoff siedete beim Destillieren mit Dephlegmator konstant bei 142,5° (753 mm) und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse, die bei 15—16° schmolz. Aus 315 g Hydrazon wurden 180 g reinen

Digitized by Google

Camphenilans erhalten (70 Proc. der Theorie). Der Kohlenwasserstoff hat einen schwachen campherähnlichen Geruch und reagiert mit Permanganat und rauchender Salpetersäure (1,5) weder in der Kälte, noch in der Wärme.

$n_{20} = 1{,}4555$; $d_4^{20} = 0{,}8547$.

Mol.-Refr. C_9H_{16} Ber. 39,36 Gef. 39,40.

0,1396 g Subst.: 0,4479 g CO_2, 0,1613 g H_2O. — 0,1535 g Subst.: 0,4912 g CO_2, 0,1778 g H_2O.

C_9H_{16} Ber. C 87,1 H 12,90

Gef. „ 87,52, 87,25 „ 12,93, 12,96.

Nitrocamphenilane, $C_9H_{15}NO_2$.

Die Nitrierung des Camphenilans geschah bei 140—145°. Jedes Rohr wurde mit 10 ccm Kohlenwasserstoff und 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) gefüllt. Die Erhitzung dauerte 2 Tage lang (8 Stunden täglich) und wurde zum Hinauslassen der Gase unterbrochen; der Druck war beide Male ziemlich groß. Die Schichten nahmen merklich gelbe Farbe an und es erschienen am Boden der Röhren Krystalle der Apofenchocamphersäure. Die obere Schicht der 18 Röhren wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 78° (92 mm) ging der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff (74 g) über. Der Rückstand (60 g) wurde mit Kalilauge (1:2) behandelt, wobei nur 8 g ungelöst blieben. Aus der alkalischen Lösung schied sich nach üblicher Verarbeitung eine flüssige Nitroverbindung (1) aus; sie wurde mit Äther extrahiert und nach der Untersuchung als α-Nitrocamphenilan erkannt. Die alkalische Lösung wurde nochmals mit Kohlensäure behandelt, und nach einem Tage schied sich eine kleine Menge eines krystallinischen Nitroproduktes (2) aus. Nach dessen Abscheidung wurde die alkalische Lösung mit Permanganat oxydiert, um das Keton zu erhalten.

1. α-Nitrocamphenilan. Die ganze Masse (22 g) der flüssigen Nitroverbindung siedete konstant innerhalb eines Grades. Die mittlere Fraktion, Siedep. 124,5—125° (20 mm), erstarrte im Exsiccator bei längerem Stehen. Sie schmolz bei 18—20°.

$n_{20} = 1{,}4835$; $d_4^{20} = 1{,}0770$.

Mol.-Refr. $C_9H_{15}NO_2$ Ber. 44,99 Gef. 44,85.

Digitized by Google

Die Verbrennung der Nitroverbindung mit Kupferoxyd gab ganz befriedigende Resultate für Stickstoff und Wasserstoff, die Menge des Kohlenstoffs wurde immer um 0,5—1 Proc. höher gefunden. Nur die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege nach Messinger[1]) bestätigte schließlich, daß die Zusammensetzung des Produktes der Formel $C_9H_{15}O_2N$ entspricht.

0,1402 g Subst.: 0,3321 g CO_2, 0,1138 g H_2O. — 0,1430 g Subst.: 0,3378 g CO_2, 0,1449 g H_2O. — 0,1657 g Subst.: 0,3886 g CO_2. — 0,1443 g Subst.: 10,6 ccm N (22°, 759 mm).

$C_9H_{15}NO_2$	Ber. C 63,91		H 8,94	N 8,28
	Gef. „ 64,6, 64,42, 63,96		„ 9,08, 8,99	„ 8,27.

Die Nitroverbindung zeigte die Liebermannsche Reaktion und die V. Meyersche Reaktion der sekundären Nitroverbindungen. Ihren Reinheitsgrad erlauben die Eigenschaften des daraus erhaltenen Ketons zu beurteilen.

2. 2-Nitrocamphenilan. a) Die aus der alkalischen Lösung erhaltene krystallinische Nitroverbindung (3 g), aus wäßrigem Alkohol zweimal umkrystallisiert, schmolz bei 89—91°.

0,1476 g Subst.: 11 ccm N (21°, 759 mm).

$C_9H_{15}NO_2$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,43.

Dieses Nitrocamphenilan wurde zuerst für ein Stereoisomeres des flüssigen gehalten. Jedoch gab es beim Oxydieren seiner alkalischen Lösung mit Permanganat ein ganz anderes Keton (Schmelzp. 35—36°), dessen Semicarbazon bei 216—218° schmolz. Das Gemenge dieses Semicarbazons mit dem Semicarbazon des reinen inaktiven Camphenilons (Schmelzp. 224—225°) schmolz bei 216—220°. Es ist evident, daß dieses aus der Nitroverbindung erhaltene Keton ein nicht ganz reines Camphenilon ist und dementsprechend ist die Nitroverbindung ein 2-Nitrocamphenilan mit einer unbeträchtlichen Beimengung von α-Nitrocamphenilan.

b) Die Anwesenheit des 2-Nitrocamphenilans wurde auch in dem Teil des flüssigen Nitroproduktes, welches in der wäßrigen Alkalilösung unlöslich blieb, festgestellt (siehe oben). Beim Fraktionieren dieses Nitroproduktes im Vakuum, destillierte zuerst der Rest des Kohlenwasserstoffs, hiernach ging das Keton über. Schließlich stieg die Temperatur auf 120 bis 122° (18 mm) und das Fraktionieren wurde, da das Produkt im Vorstoß erstarrte, unterbrochen. Die Nitroverbindung

[1]) B. 21, 2916 (1888).

Digitized by Google

schmolz in breiten Grenzen (15—30°) und löste sich gänzlich in alkoholischer Alkoholatlösung. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol im Vakuum verjagt und der Rückstand mit Permanganat bei 0° bis zur bleibenden roten Farbe behandelt. Das abgetrennte Keton siedete bei 192 bis 193° (745 mm) und schmolz bei 36—37°, sein Semicarbazon schmolz nach dreifachem Umkrystallisieren bei 224—225°. Denselben Schmelzpunkt hatte das Gemisch dieses Semicarbazons mit dem Semicarbazon des reinen Camphenilons.

Damit ist die Bildung des 2-Nitrocamphenilans bei der Behandlung des Camphenilans mit Salpetersäure endgültig bewiesen. Die Abtrennung des 2-Nitrocamphenilans in einheitlicher Form muß Aufgabe weiterer Untersuchungen werden.

α-Camphenylamin, $C_9H_{15}NH_2$.

α-Nitrocamphenilan wird mittels Zinn und Salzsäure fast quantitativ in Amin übergeführt. Nach üblicher Bearbeitung wurde das Amin zweimal über Natrium destilliert. Sein Siedepunkt ist 189—189,5° (760 mm). Beim Abkühlen erstarrte es zu einer krystallinischen Masse, welche bei 10—14° schmolz.

$d_4^{20} = 0{,}9278$; $n_{20} = 1{,}4822$.

Mol.-Refr. $C_9H_{15}NH_2$ Ber. 42,81 Gef. 42,70.

0,1194 g Subst.: 0,3412 g CO_2, 0,1336 g H_2O. — 0,1626 g Subst.: 14,8 ccm N (24°, 754 mm).

$C_9H_{15}NH_2$	Ber. C 77,70	H 12,33	N 10,08
	Gef. „ 77,94	„ 12,52	„ 10,07.

Die Benzoylverbindung dieses Amins hatte keinen kostanten Schmelzpunkt. Nach dem ersten Umkrystallisieren aus 75 Proc. Methylalkohol schmolz sie bei 133—136°, nach dem zweiten Umkrystallisieren bei 138 bis 140°, nach dem dritten bei 141—143°.

0,2862 g Subst.: 14,2 ccm N (19°, 761 mm).

$C_9H_{15}NH.CO.C_6H_5$ Ber. N 5,77 Gef. N 5,69.

Das beschriebene Amin ist also kein einheitliches Produkt; es ist auch ganz verständlich, da die Reduktion sekundärer Nitroverbindungen ohne Rücksicht auf ihre Einheitlichkeit, da wo es möglich ist, zu einem Gemenge stereoisomerer Amine führen muß.

α-Isocamphenilon, $C_9H_{14}O$.

Der Übergang zu diesem Keton wurde von uns wiederholt durch Oxydation der wäßrigen Lösung des α-Nitrocamphenilan-

Digitized by Google

kaliums mittels Permanganat ausgeführt. Die Beimengung des Camphenilons macht den Schmelzpunkt des Ketons unscharf. So erhält man zum Beispiel beim Behandeln der alkalischen Lösung, welche nach der Abtrennung der Nitroverbindung mittels CO_2 geblieben war, mit Permanganat bei 0° ein Keton, welches mit Wasserdampf übergetrieben und auf dem Tonteller abgepreßt, bei 59—61° schmolz. Bei 746 mm siedete es konstant bei 196,1—196,5°. Das Keton, welches beim Oxydieren der alkalischen Lösung des reinen α-Nitrocamphenilans (Schmelzpunkt 18—20°) erhalten wurde, hatte einen etwas höheren Schmelzpunkt (63—65°).

0,1338 g Subst.: 0,3846 g CO_2, 0,1233 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,18	H 10,24
	Gef. „ 78,39	„ 10,31.

α-Isocamphenilon ist sehr flüchtig und hat besonders beim Einatmen einen schwachen campherähnlichen Geruch. Es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und auch merklich löslich in Wasser.

Das Semicarbazon dieses Ketons ist leicht zu erhalten, indem man zu der möglichst starken Lösung freien Semicarbazids eine Lösung des Ketons in Methylalkohol, einige Tropfen Essigsäure und so viel reinen Holzgeist, daß dabei völlige Homogenität eintritt, hinzufügt. Das Semicarbazon scheidet sich in Körnchen ab, und schmolz, aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 192—193°. In Methylalkohol löst es sich ziemlich leicht.

0,1322 g Subst.: 0,3002 g CO_2, 0,1027 g H_2O. — 0,0593 g Subst.: 11,6 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber. C 61,48	H 8,89	N 21,53
	Gef. „ 61,93	„ 8,69	„ 21,78.

Beim Behandeln des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) erhält man wieder das α-Isocamphenilon. Das Keton schmilzt bei der angegebenen Temperatur (63—65°).

α-Isocamphenilon läßt sich sehr leicht durch 4-proc. Permanganat in Gegenwart von Alkali oxydieren. Man nimmt 1,4 g Keton, 3,2 g $KMnO_4$, etwa 1 g KOH und 75 ccm Wasser; das Gemenge wurde auf 60—70° erwärmt, und unter beständigem Umschütteln vollendete sich die Reaktion im Laufe einer Stunde. Der Braunstein wird abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit

Digitized by Google

Schwefelsäure angesäuert. Sogleich scheidet sich die Apofenchocamphersäure fast in theoretischer Menge ab.

Diese Angaben zeigen, daß das oben erwähnte α-Isocamphenilon ein ganz einheitliches Produkt ist. Dieselbe Folgerung kann aber nicht mit Gewißheit bezüglich der Nitroverbindung, aus welcher dieses Keton stammt, gemacht werden. Es ist möglich, daß das α-Nitrocamphenilan eine Beimengung der stereoisomeren Verbindung enthält.

Ein viel weniger reines Keton enthält man bei der Trennung der neutralen Reaktionsprodukte von Camphenilan mit Salpetersäure. Sorgsam fraktioniertes Keton siedete bei 196—197° (733 mm) und schmolz schon bei 44°. Es enthält wahrscheinlich eine beträchtliche Menge von Camphenilon, welches, wie bekannt, eine große Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln zeigt.

cis-Apofenchocamphersäure, $C_9H_{14}O_4$.

Man erhält diese Säure beim Einengen der sauren Schicht von der Camphenilan-nitrierunng auf dem Wasserbade, ebenso auch bei der Oxydation des α-Isocamphenilons mit Permanganat. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz die Säure bei 144,5—145°. Es standen 20 g der cis-Apofenchocamphersäure zu unserer Verfügung.

0,1414 g Subst.: 0,3016 g CO_2, 0,0965 g H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,06	H 7,52
	Gef. „ 58,17	„ 7,63.

Titration: 0,1332 g Subst.: 29,75 ccm NaOH (T = 0,001932).

$C_9H_{14}O_4$ Ber. 29,63 ccm.

Die Säure ist in Petroläther unlöslich, schwer löslich in Benzol und Chloroform, und leicht löslich in Äther und heißem Wasser. Ihre Löslichkeit in kaltem Wasser: 100 ccm der gesättigten Lösung enthalten bei 19° 0,72 g Säure. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung scheiden sich Krystalle ab, welche der äußeren Form nach als Rhomboeder erscheinen. Eine vorläufige Messung, welche von O. M. Lebedeff ausgeführt worden ist, weist diese Krystalle zur Holoedrie des monoklinen Systems (λ^2, c, π).

Die Alkali- und Erdalkalisalze unserer Säure, sowie auch ihr Magnesium-, Mangan- und Mercurisalz lösen sich leicht in Wasser; die Ferri-, Chrom-, Silber- und Cuprisalze sind schwer löslich. Das Bleisalz ist merklich löslich, besonders in heißem Wasser.

Das Zinksalz ist besonders charakteristisch. In der Kälte gibt Zinksulfat sogar mit der 4-proc. Lösung des Na-Salzes unserer Säure keinen Niederschlag. Beim Erwärmen aber, sogar bei 10-facher Verdünnung, bildet sich ein feinkrystallinischer Niederschlag, welcher nach Erkalten der Lösung nach und nach in Lösung geht.

Digitized by Google

Anhydrid der Apofenchocamphersäure.

11,8 g Säure wurden mit der doppelten Menge Acetylchlorid übergossen und 24 Stunden lang stehen gelassen. Der Überschuß des Acetylchlorids wurde hiernach auf dem Wasserbade abgetrieben und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält dabei fast in theoretischer Ausbeute eine farblose Substanz, welche nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther (1:1) ein wenig unscharf schmolz. Aus diesem Grunde wurde sie in der Kälte mit 5-proc. Sodalösung behandelt. Jetzt wurde der Schmelzpunkt scharf (136—137°) und veränderte sich nicht nach zweifacher Krystallisation aus demselben Lösungsmittel.

0,1494 g Subst.: 0,3533 g CO_2, 0,0977 g H_2O.

$C_9H_{12}O_3$	Ber. C 64,28	H 7,14
	Gef. „ 64,50	„ 7,32.

Das Anhdydrid löste sich leicht in Alkali; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich die cis-Apofenchocamphersäure ab. Sie schmolz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei der früher angegebenen Temperatur von 145°.

Anilide. Beim Erhitzen der cis-Apofenchocamphersäure mit einem Überschusse von Anilin in Wasserstoffatmosphäre bildet sich das *Monoanilid,* welches wahrscheinlich aus einem Gemenge beider Strukturisomeren zusammengesetzt ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol- und Petroläther schmolz das Monoanilid bei 155—157°.

0,1077 g Subst.: 0,2735 g CO_2, 0,0719 g H_2O.

$C_{15}H_{19}O_3N$	Ber. C 68,96	H 7,28
	Gef. „ 69,26	„ 7,46.

Zur Gewinnung des *Dianilids* wurde 1 g Säure mit Phosphorpentachlorid (2,3 g) behandelt; das gebildete Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum verjagt. Das flüssige Chloranhydrid der Apofenchocamphersäure wurde hiernach zu einer ätherischen Lösung von Anilin (5 g) zugegossen. Nach 24 Stunden wurde das Gemenge mit 10-proc. Salzsäure behandelt. Das Dianilid ist leicht in Alkohol und Benzol löslich und wird aus konz. Benzollösung mittels Petroläther ausgeschieden; Schmelzp. 148—150°.

0,0876 g Subst.: 0,2420 g CO_2, 0,0581 g H_2O.

$C_{21}H_{24}O_2N_2$	Ber. C 74,96	H 7,19
	Gef. „ 75,34	„ 7,42.

trans-Apofenchocamphersäure.

Um den Übergang der cis-Apofenchocamphersäure in die trans-Modifikation zu verwirklichen, erhitzten wir 18 g unserer

Digitized by Google

Säure mit einem Gemenge von Salzsäure (1,19) und Eisessig in gleichen Quantitäten im Laufe von 24 Stunden in Röhren auf 180—200°.[1]) Die Substanz verharzte dabei teilweise. Das Reaktionsprodukt wurde bis zum Trocknen auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und umkrystallisiert. Man erhält etwa 15,5 g eines Gemenges der Säuren, welches mit Acetylchlorid behandelt wurde. Nach dem Verjagen des Acetylchlorid-Überschusses wurde die trans-Apofenchocamphersäure von dem Anhydrid der cis-Säure mittels verdünnter Sodalösung in der Kälte abgetrennt; aus dieser Lösung ausgeschieden und umkrystallisiert schmolz sie bei 147—148°. Die Behandlung mit Acetylchlorid und alle nachfolgenden Operationen wurden mit dieser Säure nochmals wiederholt. Der Schmelzpunkt der Säure wird dadurch nicht verändert. Das Gemisch der cis- und trans-Apofenchocamphersäuren schmolz in weiten Grenzen, nämlich bei 118—125°.

0,1644 g Subst.: 0,3489 g CO_2, 0,1110 g H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,06	H 7,52
	Gef. „ 57,88	„ 7,55.

Den äußeren Kennzeichen ihrer Salze nach ist die trans-Apofenchocamphersäure von der isomeren nicht zu unterscheiden. Ihre Löslichkeit in Wasser ist aber etwas größer, nämlich 0,81 : 100 bei 17°.

Anilide. Mono- und Dianilide der trans-Apofenchocamphersäure wurden unter denselben Bedingungen wie für die cis-Säure erhalten. Das Monoanilid, richtiger ein Gemenge der beiden theoretisch möglichen Monoanilide, bildet sich hier viel schwerer; dessen Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Benzol ist 138—142°.

Die Darstellung des Dianilids wurde auch hier in ätherischer Lösung vollbracht und das Dianilid schied sich als eine farblose, krystallinische Substanz aus. Mit Salzsäure gewaschen und aus 95-proc. Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 215—216°.

0,1323 g Subst.: 0,3622 g CO_2, 0,0885 g H_2O. — 0,2705 g Subst.: 20,2 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{21}H_{24}O_2N_2$	Ber. C 74,96	H 7,19	N 8,33
	Gef. „ 74,67	„ 7,48	„ 8,27.

[1]) Vgl. Aschan, B. 27, 2003 (1894).

Digitized by Google

Zur Antwort auf die „Bemerkungen" von L. Ruzicka.

von *S. Nametkin.*

Das Erscheinen meiner Arbeit in diesen Annalen[1]) wurde von Herrn L. Ruzicka durch eine Notiz[2]) vermerkt, in der er seine Unzufriedenheit darüber äußert, daß ich hinsichtlich der von mir bewiesenen Identität der Dehydratationsprodukte des Methyl-borneols und des Methyl-fenchyl-alkohols auf seine Arbeit[3]), deren Resultate mit den meinigen übereinstimmen, nicht Bezug nehme. Indem ich gerne dieses Versehen gut machen will, glaube ich dennoch, daß der von mir gegebene Hinweis auf die Abhandlung von J. Bredt[4]), in der L. Ruzickas Arbeit zitiert wird, eine ausreichende Berücksichtigung darstellt:

Denn, ohne in einen Prioritätsstreit mit Herrn Ruzicka einzutreten, der mir wenig ersprießlich erscheint, möchte ich nur darauf hinweisen, daß die Resultate meiner Untersuchung über das erwähnte Thema von mir im russischen Journal[5]) fast gleichzeitig mit der Arbeit von L. Ruzicka veröffentlicht worden sind. Meine Abhandlung in diesen Annalen enthält hierüber genügend genaue Hinweise, leider sind sie von Herrn Ruzicka unbemerkt geblieben.

Einwertiger Sauerstoff. III[6]). 9-Chlor-10-Phenanthroxyl;

von *Stefan Goldschmidt* und *Christ. Steigerwald.*

[Aus den Chem. Instituten der Univ. Würzburg u. der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 29. April 1924.)

Mit Sicherheit als *Derivate des einwertigen Sauerstoffs* erkannt sind heute nur die *Dehydrierungsprodukte der Alkyläther des Phenanthrenhydrochinons* (I, $X = OCH_3$, OC_2H_5), die in Lösung weitgehend in die entsprechenden Phenanthroxyle (III) gespalten

---

[1]) A. **432**, 207—231 (1923). [2]) A. **434**, 217 (1923).

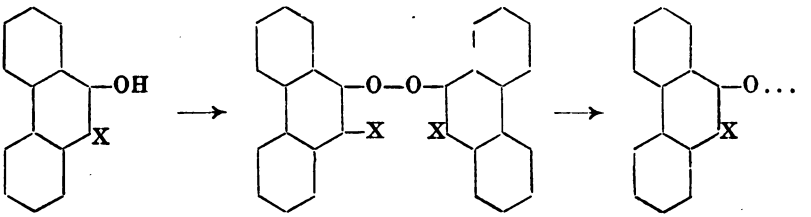
[3]) Helv. chem. acta. **1**, 110 (1918). Leider ist mir diese Arbeit auch bis jetzt noch nur aus einem kurzen Referate im C. bekannt.

[4]) J. pr. [2] **98**, 96 (1918). [5]) Ж. **50**, 254 (1918); **51**, 139 (1919).

[6]) II. Mitt. B. **55**, 3197 (1922).

Digitized by Google

sind. Eine Vertiefung der Kenntnisse dieser Aroxyle an neuen Beispielen schien erwünscht, um auch hier Beziehungen zwischen Dissoziationsgrad und Konstitution der zugrunde liegenden Peroxyde aufzufinden. Dann aber sollten besonders charakteristische Eigenschaften, von denen die sehr langsame zeitliche Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes hier erwähnt sei, an neuen Vertretern dieser Radikale Bestätigung finden.



I. II. III.

Der allgemeinen Form der Äther des Phenanthrenhydrochinons (I) entspricht auch das *Chlorphenanthrol* (I, X = Cl) das durch gemäßigte Reduktion von *9,9-Dichlorphenanthron*[1]) entsteht. Wir haben daher dessen Oxydation näher untersucht.

I. Die Oxydationsprodukte.

Schon Schmidt und Lumpp[1]) geben an, daß sich das *Chlorphenanthrol* durch große Veränderlichkeit gegenüber oxydierenden Einflüssen auszeichnet. In der Tat läßt es sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel verändern. Wir haben Oxydationsprodukte nach zwei verschiedenen Verfahren erhalten: Durch *Oxydation in Chloroform mit Bleidioxyd* entsteht ein *gelblicher krystalliner Körper*, der durch wiederholtes vorsichtiges Umkrystallisieren farblos wird und zweifellos ein dimolekulares Produkt darstellt. Oxydiert man jedoch das *Chlorphenanthrol* in alkalischer Lösung mit *Ferricyankalium*, so resultieren *blaurote Flocken*, die in feuchtem Zustande leicht in Phenanthrenchinon übergehen. Nimmt man sie jedoch in Chloroform auf, so kann man aus der blauroten Lösung durch sehr vorsichtige fraktionierte Fällung mit Petroläther *zwei verschiedenartige* Körper isolieren. Die zuerst herauskommenden *gelblichen Krystalle* sind

[1]) Schmidt und Lumpp, B. 41, 4215 (1908).

Digitized by Google

mit denen der Bleisuperoxyd-Oxydation identisch. Durch weiteren Petroläther zusatz fällt dann ein *blauroter Körper*, der mit derselben Farbe in Lösungsmitteln aufgenommen wird.[1]) Natürlich kann man durch rasche Fällung mit Petroläther auch ein Gemisch der beiden Anteile erhalten, aus dem sich mit wenig Benzol der blaurote Anteil entfernen läßt. Diese Ergebnisse lassen sich nur dahin deuten, *daß bei der Oxydation zuerst das monomolekulare Radikal entsteht, das sich allmählich in sein farbloses Dimolekulares umwandelt.* So kommt es, daß bei der langsamen Oxydation mit Bleidioxyd nur das dimolekulare, bei rascher mit *Ferricyankalium* das Radikal und sein Polymerisationsprodukt gefaßt werden können. Diese Ansicht läßt sich durch eingehende Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse stützen.

II. Dissoziationsverhältnisse.

Um die *Gleichgewichtsverhältnisse* eines Radikales und deren zeitliche Einstellung in Lösung zu erforschen, sind wir bis vor kurzem nur auf die Methode der Molekulargewichtsbestimmung angewiesen gewesen. Goldschmidt und Wolffhardt[2]) haben gezeigt, daß bei Radikalen, deren Gleichgewichtseinstellung ein Zeitvorgang ist, auch eine *analytische Bestimmung des Gleichgewichts* möglich ist, *wenn man das vorhandene freie Radikal durch raschen Umsatz mit leicht dehydrierbaren Verbindungen, z. B. Hydrochinon, entfernt.* So haben sie durch *Titration* mit eingestellten Hydrochinonlösungen bis zur ersten und bleibenden Entfärbung die Gleichgewichtsverhältnisse der *α,α-Diaryl-β-acylhydrazyle* ermittelt. Die *Bedingungen* für die Anwendung dieser Methode liegen bei den bis jetzt bekannten *Vertretern des einwertigen Sauerstoffs* recht günstig, da hier die Einstellung der Gleichgewichtsverhältnisse sehr *langsam* erfolgt; nur muß man das *Hydrochinon*, da es unvollständig und nur sehr langsam reagiert, durch das prompt wirkende *Hydrazobenzol* ersetzen.

IV. $2\,RO\ldots + C_6H_5N(H)—N(H).C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2N_2 + 2\,ROH$.

---

[1]) In theoretisch nicht ganz durchsichtiger Weise resultiert ein der *Ferricyankalium-Fällung* gleichartiges Produkt, wenn man 9,9-Dichlorphenanthron mit Natriumäthylat längere Zeit schüttelt.

[2]) A. 437, 200.

Digitized by Google

Bei den Alkoxy-phenanthroxylen scheitert die Durchführung dieser Methode nur deshalb, weil Färbung von freiem Radikal und entsprechendem Azobenzol sich zu wenig unterscheiden. Dagegen *gelingt es, bei dem neuen Oxydationsprodukt die Gleichgewichtsverhältnisse in ihrer Abhängigkeit von den verschiedensten Einflüssen zu ermitteln.*

Wir haben so festgestellt, daß in der Tat bei der *Oxydation* mit *Ferricyankalium* ein Gemisch von Radikal und seinem Dimeren entsteht, in dem nach dem Lösen in Chloroform der *Anteil an freiem Radikal etwa 10 Proc. beträgt*, während in dem Filtrat, das beim Auswaschen des blauroten Körpers mit Benzol erhalten wird, sich das Radikal auf 22 bis 23 Proc. angereichert hat. Läßt man solche Lösungen längere Zeit stehen, so nimmt der Gehalt an freiem Radikal weiter ab.

Die Bildung des freien Radikals läßt sich aber auch von der *umgekehrten* Seite verfolgen. Löst man das farblose *Dimolekulare* z. B. in Chloroform, so werden die zuerst farblosen Lösungen allmählich durch Radikalbildung rot; aber nach einiger Zeit, sicher ehe der Gleichgewichtszustand erreicht ist, macht die Farbvertiefung Halt und nimmt schließlich ab, bis die Lösung wieder völlig farblos geworden ist. Dagegen schreitet die Farbvertiefung bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes fort und bleibt hier bestehen, wenn man *Pyridin*[1]) als Lösungsmittel wählt oder dem Lösungsmittel etwas *Pyridin* zusetzt. *Diese eigenartige Erscheinung kann nur darauf beruhen, daß aus der gelösten Substanz oder auch aus dem Lösungsmittel geringe Mengen Chlorwasserstoff abgespalten werden, die die Dissoziation völlig zurückdrängen. Das Pyridin dagegen vermag die Salzsäure zu binden und macht sie unwirksam.* So kommt es, daß solche entfärbten Lösungen sich bei Zusatz von etwas *Pyridin* oder auch beim Schütteln mit verdünnter *Natronlauge* auch nach langer Zeit wieder rot zu färben beginnen. Setzt man dagegen *blauroten Lösungen* des *Radikales*, wie man sie nach der Oxydation mit *Ferricyankalium* erhält, sehr wenig Salzsäure in Chloroform zu, so nimmt der Gehalt an freiem Radikal viel schneller ab als ohne diesen Zusatz, ohne daß damit etwa eine meßbare Zerstörung des Radikales innerhalb der fraglichen Zeit parallel läuft.

[1]) Amine z. B. Diäthylamin, Dipropylamin, Dimethylanilin wirken ebenso.

Digitized by Google

Zeit in Minuten	5	40	45	100	220
% Radikal ohne HCl	10,4	8,3	—	5,3	2,1
% Radikal bei Zusatz von HCl	8,7	—	5,7	1,9	~0

Diese *Empfindlichkeit der Gleichgewichtseinstellung gegen Spuren von Salzsäure* macht es erforderlich, das Gleichgewicht nur in *Pyridin* oder *Pyridin-haltigen* Lösungen zu untersuchen. *Die dann erhaltenen Resultate erweisen einwandfrei die zeitlich verlaufende Dissoziation des bimolekularen Produktes.* Von Interesse ist, daß die *Einstellung des Gleichgewichts* mit dem *Lösungsmittel* wie auch mit der *Temperatur* sehr stark in ihrer *Geschwindigkeit* variiert. *Und zwar zeigt sich aus dem Vergleich der beiden Tabellen (I u. II), daß Geschwindigkeit* der Gleichgewichtseinstellung und Dissoziation im gleichen Sinne sich ändern.

Ist Gleichgewicht eingetreten, so nimmt die Menge des freien Radikales in guter Übereinstimmung mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz mit steigender Verdünnung der Lösungen, für deren Vergleich übrigens das Beersche Gesetz nicht gilt, zu. Aus dem Vergleich der Dissoziationskonstanten im Pyridin und pyridinhaltigem Chloroform kann man extrapolieren, daß die Dissoziationskonstante in reinem Chloroform sehr ähnlich der kleinsten hier gemessenen[1]) sein muß. Von Wichtigkeit erscheint

	I[2])			II[3])	
Lösungsmittel	t	Diss. für $V = 100$	K	Konz. $V =$	Zeit in Min. bis z. Einst. d. Gleichgew.
Pyridin	17°	50%	5.10^{-3}	74	15
Chloroform + 0,5% Pyridin	15°	24%	7.10^{-4}	116	65
„ „	0°	16%	$2{,}9.10^{-4}$	109	135
„ + 0,05%	15,5°	5%	3.10^{-5}	107	140

[1]) Direkt ist sie wegen der oben besprochenen Erscheinungen nicht meßbar; noch *viel kleiner* sind die Dissoziationskonstanten in anderen Lösungsmitteln, so daß wir zunächst auf ihre Bestimmung verzichtet haben.

[2]) Die neue Methode erweist auch hier ihre Brauchbarkeit in Fällen, wo die Mol.-Gew.-Bestimmungsmethode versagt.

[3]) Die Werte sind den Zahlen S. 212—13 entnommen, z. T. Mittelwerte.

Digitized by Google

es auch hier[1]), *auf den starken Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Größe der Dissoziationskonstante hinzuweisen.*

III. Die Reaktionen des Radikals.

In seinen *Reaktionen* gleicht das neue Radikal völlig den andern Vertretern der *Phenanthroxyle*. Es ist, wie sich aus den Darstellungs- und Arbeitsbedingungen ergibt, *nicht sauerstoffempfindlich*. Mit *Hydrochinon* oder *Hydrazobenzol* läßt es sich in *Chlorphenanthrol* zurückführen.

Mit *Triphenylmethyl* setzt es sich ebenfalls prompt um, ohne daß es uns wie dort gelungen ist, das Einwirkungsprodukt zur Krystallisation zu bringen. Nach der Zersetzung desselben durch Natronlauge erhält man wenig *Triphenylcarbinol*, daneben in der Hauptsache ein *Produkt, daß in seiner Oxydationsfähigkeit zu einem blauroten Radikal und in der Lösung in Natronlauge dem Chlorphenanthrol gleicht, aber auch unterscheidende Merkmale* in den Löslichkeitsverhältnissen *aufweist*. Es kann, wie man aus der geringen Triphenylcarbinol-Menge erkennen kann, wohl nur ein Umlagerungsprodukt sein, bei dem der Triphenylmethylrest wie in andern Fällen[2]) gewandert ist. Von einer Analyse haben wir abgesehen, weil wir den Körper nicht zur Krystallisation bringen konnten.

Noch *übersichtlicher* als bei den *Alkoxyphenanthroxylen* verläuft die Einwirkung von *Halogenen*, besonders von *Brom*. Während dort sofort Phenanthrenchinon entsteht, *haben wir hier ein Anlagerungsprodukt erhalten, daß das Halogen am Sauerstoff trägt* (VII)[3]). dies ergibt sich daraus, daß es sich mit Jodwasserstoff unter Jodausscheidung und Rückbildung des Radikals VI umsetzt; ebenso entsteht das Radikal, wenn man das Anlagerungsprodukt mit *Kupferpulver* schüttelt. Erst nach längerer Zeit, das Einwirkungsprodukt von Chlor im Verlauf mehrerer Stunden, lagert sich das *O-Anlagerungsprodukt* durch *Halogenwanderung* um.

Durch diese *Reaktion* wird auch der *Mechanismus der Bil-*

---

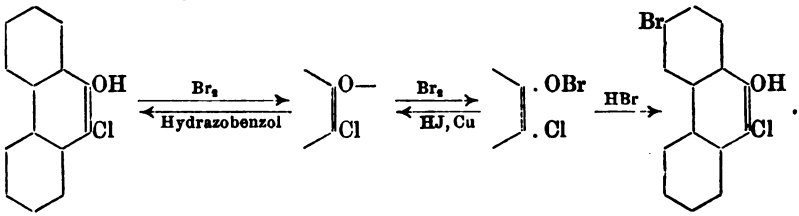
[1]) Über gleichartige Erfahrungen s. Goldschmidt, A. 437, 201 (1924).

[2]) Goldschmidt u. Wolffhardt, a. a. O.

[3]) Halogen kann keinesfalls am 9-C sitzen; denn Dichlorphenanthron reagiert *nicht* mit Jodwasserstoff.

Digitized by Google

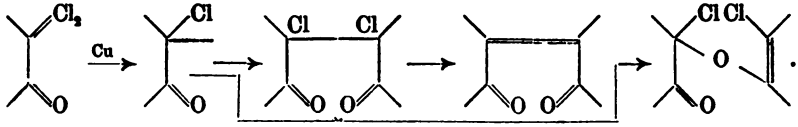
dung von 3-Brom-9-Chlor-10-Phenanthrol (VIII) geklärt, das nach J. Schmidt[1]) bei der *Einwirkung von Brom* auf *Chlorphenanthrol* entsteht. Wir haben durch vorzeitige Unterbrechung der Reaktion das gleiche O-Anlagerungsprodukt (VII) als Zwischenkörper festhalten können und dadurch *folgenden Verlauf sehr wahrscheinlich gemacht* (V—VIII).



V. VI. VII. VIII.

IV. Umsatz von Dichlorphenanthron mit Kupferpulver.

Die *Reaktionen des Radikals*, besonders der Verlauf der Halogeneinwirkung, *sprechen ganz eindeutig für eine Formulierung als Aroxyl* (III) *bzw. Peroxyd* (II) und schließen eine reine Ketomethylformulierung aus. Trotzdem aber wollten wir mit Rücksicht auf die Erfahrungen Pummerers bei den *Dehydronaphtholen*[2]) für die *Aroxylform* durch andersartige Reaktionen neue Beweise zufügen. Wir haben deshalb die *Einwirkung von Kupferpulver auf Dichlorphenanthron* (X) dessen Chlor sehr beweglich ist, untersucht. Wir erwarteten, entweder eine der Stufen (XI—XIII) festhalten zu können, die jedenfalls vom *Radikal* und seinem Dimeren verschieden sein mußten.



X XI XII XIII XIV

Oder das *Ketomethyl* (XI) konnte sich teilweise in *Aroxyl* (VI) umlagern und mit unverändertem Ketomethyl nach Pummerer zu einem *Chinoläther* (XIV) zusammentreten. Dieser hätte dann

[1]) B. 43, 488 (1910).
[2]) B. 47, 1472, 2957 (1914); B. 52, 1392ff. (1919).

Digitized by Google

mit der dimolekularen Form des Oxydationsproduktes identisch sein sollen. Schließlich konnte die Vereinigung in komplizierter, wenig übersichtlicher Weise erfolgen.

Den Versuchen zufolge entsteht bei *Sauerstoff-Zutritt* fast nur *Phenanthrenchinon,* wobei wohl ein sauerstoffempfindliches Produkt (Ketomethyl) Zwischenkörper ist. Bei *Abwesenheit von Sauerstoff* entsteht in der Hauptsache ein durch außerordentlich geringe Löslichkeit ausgezeichneter Körper $C_{84}H_{48}O_6Cl$, von dem nur aus der *Analyse* festzustellen ist, daß er aus 6 Phenanthrenmolekülen besteht, da sich eine *Molekulargewichtsbestimmung* nicht durchführen läßt. Eine begründete Konstitutionsformel dafür aufzustellen, erscheint nicht möglich, doch muß die *Verkettung der Phenanthrenmoleküle in 9 und 10-Stellung* erfolgt sein, *da er durch Salpetersäure glatt in Phenanthrenchinon übergeht.*

Man ersieht jedenfalls aus den Versuchen, daß die *Einwirkung von Kupferpulver auf das Dichlorphenanthron zu ganz andern Produkten* führt, *als sie bei der Oxydation von Chlorphenanthrol entstehen. Sie ist somit ein weiterer Beweis, daß die Ketomethylformel und auch die Chinolätherformel Pummerers für die Phenanthroxyle und deren Polymere auszuschließen sind.* Mit der Peroxyd-Formulierung steht auch in bestem Einklang, daß das Dimolekulare nicht mit Kupferpulver, mit alkoholischer Silbernitratlösung erst bei langem Erwärmen zur Reaktion zu bringen ist. Dagegen hätte Chinoläther (XIV) und Äthan (XII) in Analogie zum Dichlorphenanthron sich damit prompt umsetzen sollen.

Beschreibung der Versuche.

9,9-Dichlor-10-phenanthron.

Unter Abänderung der Vorschrift von Schmidt und Lumpp[1]) verfuhren wir folgendermaßen: 50 g *Phosphor-pentachlorid,* die in 25 ccm *Benzol* suspendiert sind, wurden auf dem Wasserbade angewärmt. Dann wurden im Laufe von 40 bis 45 Minuten 25 g Phenanthrenchinon eingetragen, indem man die jeweils eintretende Reaktion vorübergehen ließ. Die im Exsiccator erkaltete Krystallmasse wurde abgesaugt und mit wenig Benzol, dann mit Äther gewaschen. Dann trug man portionsweise in kaltes Wasser ein, saugte ab, wusch sehr oft mit kaltem und heißem Wasser und zuletzt mit Äther durch und trocknete zwischen Filtrierpapier. Schmelzp. 165°, nach Umkrystallisieren aus Xylol 168° (Ausb. 20 g.)

[1]) B. 41, 4220 (1908).

Digitized by Google

9-Chlor-10-oxy-phenanthren.

Darstellung nach Schmidt u. Lumpp[1]). Man löst das Rohprodukt noch feucht in 2—4-proc. Natronlauge und filtriert zur Vermeidung von Luftoxydation sofort in verdünnte Salzsäure an der Saugpumpe. Das gut trockne Produkt krystallisiert man aus 75-proc. Alkohol oder aus sehr viel Ligroin um (Siedep. 75—100°), indem man hier von den zuerst ausfallenden Schmieren abgießt und dann in Kältemischung kühlt.

Oxydation.

a) Mit *Bleidioxyd*: 1 g *Chlorphenanthrol* in 10 ccm reinem, trocknem *Chloroform* werden bei 0° mit 10 g Bleidioxyd 15 bis 20 Min. geschüttelt. Dann wird abfiltriert und das rötliche Filtrat mit 20 ccm Petroläther (Siedep. 30—50°) versetzt; der hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Äther gewaschen (0,6 g). Reinigung wie unten.

b) Mit *Ferri-cyankalium*: 1 g feingepulvertes *Chlorphenanthrol* wird mit einigen ccm Wasser angefeuchtet und dann mit 10 ccm 2-proc. Natronlauge durchgeschüttelt, bis sich alles gelöst hat (Reinheit des Ausgangsmaterials!) Die gelbgrüne auf 0° gekühlte Lösung versetzt man in einem Scheidetrichter mit 15 ccm 10-proc. Ferricyankalium-Lösung von gleicher Temperatur. Da sich der ausfallende tiefblaurote Niederschlag beim Trocknen zum größten Teil unter Bildung von *Phenanthrenchinon* zersetzt, nimmt man sofort in 20 ccm vorgekühltem *Chloroform* auf. Die blaurote Lösung wird abgetrennt und bei — 20° portionsweise mit 10—15 ccm Petroläther (Siedep. 30 bis 50°) unter kräftigem Reiben mit dem Glasstab versetzt. Die dabei sich allmählich ausscheidenden prismatischen, hellbraunen Krystalle werden nach dem Absaugen mit Petroläther gewaschen und über Paraffinschnitzeln im Vakuum getrocknet. Durch weiteren Zusatz von Petroläther erhält man blaurote Flocken von geringerer Reinheit. Diese werden nach dem Trocknen beim Auswaschen mit sehr wenig Benzol hellbraun; das Benzol wird tiefblaurot.

Zur Analyse wurde in sehr wenig heißem Toluol möglichst rasch gelöst und unter Reiben mit dem Glasstab langsam gekühlt, eventuell die Abscheidung durch Zusatz von wenig

[1]) B. 41, 4220 (1908).

Digitized by Google

Petroläther vermehrt. Man erhält den Körper durch zwei bis dreimalige Wiederholung des sehr verlustreichen Verfahrens rein weiß; er schmilzt dann bei langsamem Erhitzen bei 124 bis 125° unter Braunfärbung und Zersetzung. Er ist unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol und Chloroform; leicht in Pyridin. Die zunächst farblosen Lösungen werden, mit steigender Löslichkeit, rascher nach einiger Zeit rot.

0,114 g Subst.: 0,310 g CO_2, 0,035 g H_2O.

$(C_{14}H_8OCl)_2$	Ber. C 73,85	H 3,52
	Gef. „ 74,18	„ 3,43

Gehaltsbestimmung durch *Umsatz mit Hydrochinon*: Das Rohprodukt wurde in *Chloroform* unter Zusatz eines Tropfens *Pyridin* gelöst und zu der im Verlaufe einiger Minuten blauroten Lösung ätherische Hydrochinon-Lösung zugegeben. Die allmählich sich entfärbende Lösung läßt man etwa 2 Stdn. stehen und titriert das entbundene Chinon nach Willstätter.[1])

0,175 g Subst. verbrauchten 6,83 ccm/10 Thiosulfat. — 0,1975 g Subst.: 7,75 ccm.

Gef. 88,8 89,2% Radikal.

Reduktion zu Chlorphenanthrol: Man reduziert mit Hydrochinon wie oben, schüttelt mit angesäuerter Jodkalium-Lösung und dann mit Thiosulfat durch. Die trockne chloroformische Lösung dampft man bis auf 3 ccm ein, filtriert vom ausgeschiedenen Hydrochinon und fällt langsam mit Petroläther. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin liegt Schmelzpunkt und Mischschmelzp. mit Chlorphenanthrol bei 120°.

Gleichgewichtsverhältnisse.

a) *Bestimmung des freien Radikals bei der Darstellung*: Von der durch Oxydation mit *Ferricyankalium* wie oben aus 0,3 g *Chlorphenanthrol* in 50 ccm *Chloroform* erhaltenen Lösung wurden je 10 ccm sofort mit $^n/_{10}$-alkoholischer Hydrazobenzol-Lösung[2])

[1]) B. 42, 2165 (1909).

[2]) Über Herstellung der Lösung und genaue Durchführung s. Goldschmidt u. Wolffhardt a. a. O.

Digitized by Google

bis zur ersten und zur bleibenden Entfärbung titriert. Sie verbrauchten

I 0,2 und 1,92. — II 0,24 und 2,4 ccm Hydrazobenzol.
Gef. I 9,6 II 10% Radikal.

b) *Anreicherung des Radikals*: 0,5 g nach der Ferricyankalium-Methode durch Ausfällen mit Petroläther erhaltenes blauviolettes Oxydationsprodukt wurden rasch mit 15 ccm Benzol durchgeschüttelt und abgesaugt, dann wurde die Benzollösung sofort wie oben titriert. Sie verbrauchten.

I 1,1 und 5,0. — II 0,5 und 2,2 ccm Hydrazobenzol.
Gef. I 22 II 23% Radikal.

c) *Einfluß von Salzsäure auf die Rückbildung der bimolekularen Form*: Von Lösungen in Chloroform (0,5 g Chlorphenanthrol, 70 ccm Chloroform) die wie u. a) dargestellt waren, wurden nach gemessenen Zeiten je 10 ccm entnommen und mit $^n/_{10}$-Hydrazobenzol-Lösung wie bei a) titriert (A); der gleiche Versuch wurde unter Zusatz von 2 ccm Chloroform-Salzsäure (3 ccm Chloroform mit Salzsäure gesättigt und auf 50 ccm verdünnt) durchgeführt (B). Es wurden verbraucht nach

A. 5 Min. 0,25; 40 Min. 0,2; 100 Min. 0,13; 220 Min. 0,05 ccm zur ersten Entf.; 2,4 ccm zur bleib. Entf. (Mittel).
B. 5 Min. 0,23; 45 Min. 0,15; 100 Min. 0,05 ccm zur erst. Entf.; 2,65 zur bleib. Entf.

d) *Zeitliche Einstellung des Gleichgewichts*: Die bimolekulare Form wurde gelöst (z. B. 0,45 g in 50 ccm Lösungsmittel) und nach gemessenen Zeiten ein aliquoter Teil der Lösung wie oben titriert. Zur rascheren Erreichung des Endwertes setzte man eventuell noch etwas Pyridin nach der ersten Entfärbung zu.

A. *In Pyridin*: $t = 16°$; $c = n/74$; 10 ccm, I 5 Min. 0,5; II 15 und 25 Min. 0,9 ccm; zur bleib. Entf. 2,73 ccm $^n/_{10}$-Naphthohydrochinon[1]) I 18,4 Radikal; II 33,0.
B. *In Chloroform + 0,5-proc. Pyridin*: $t = 16°$; $c = n/116$; 10 ccm.
1) 10 Min. 0,08; 2) 35 Min. 0,37; 3) 50 Min. 0,45; 4) 65 und 110 Min. 0,47 ccm; zur bleib. Entf. 1,88 ccm.

[1]) Die Lösung in Alkohol wurde wie die von Hydrochinon nach Wieland B. 43, 715 (1910) eingestellt und unter Kohlensäure aufbewahrt; wegen rascher Zersetzung und störender Farben wurde das Naphthohydrochinon in allen folgenden Versuchen durch *Hydrazobenzol* ersetzt.

Digitized by Google

Proc. Radikal 1. 4,18 2. 19,7 3. 24,0 4. 25,1.

$t = 0^0$; $c = n/118$; 10 ccm. — 1) 15 Min. 0,03; 2) 30 Min. 0,1; 3) 50 Min. 0,15; 4) 75 Min. 0,2; 5) 105 Min. 0,25; 6) 135 und 165 Min. 0,3 ccm; zur bleib. Entf. 1,84 ccm.

Proc. Radikal: 1. 1,63 2. 5,4 3. 8,15 4. 10,8 5. 13,6 6. 16,3

C. *In Chloroform + 0,05 Proc. Pyridin:* $t = 15.5^0$, $c = n/117$; 10 ccm.

1) 35 Min. 0,025; 2) 65 Min. 0,05; 3) 110 Min. 0,08; 4) 140 und 170 Min. 0,1 ccm.

Proz. Radikal 1. 1,3 2. 2,7 3. 4,3 4. 5,27.

Dissoziationsverhältnisse im Gleichgewicht.

Titriert ccm	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol verbr.		Konz. Peroxyd	Proc. Radikal	K
	z. erst. Entf.	z. bleib. Entf.			
Pyridin $t = 17^0$					
12,5	1,47[1])	3,45	$^n/_{73}$	42,7	$4,3 \cdot 10^{-3}$
25	2,0	3,6	$^n/_{140}$	55,5	$4,9 \cdot 10^{-3}$
50	2,5	3,62	$^n/_{276}$	69,0	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Chloroform + 0,5 Proc. *Pyridin* $t = 15^0$					
25	1,4	7,0	$^n/_{71}$	20	$7,04 \cdot 10^{-4}$
25	1,05	4,27	$^n/_{116}$	24,6	$6,9 \cdot 10^{-4}$
100	2,0	5,0	$^n/_{400}$	40	$6,7 \cdot 10^{-4}$
$t = 0^0$					
30	0,9	5,5	$^n/_{109}$	16,3	$2,91 \cdot 10^{-4}$
Chloroform + 0,05 Proc. *Pyridin* $t = 15,5$					
30	0,3	5,62	$^n/_{107}$	5,33	$2,8 \cdot 10^{-5}$
50	0,36	4,7	$^n/_{218}$	7,66	$2,98 \cdot 10^{-5}$

Einwirkung von Brom auf das Radikal.

0,8 g Radikal in 60 ccm Chloroform läßt man nach Zusatz von einem Tropfen Pyridin $^1/_4$ Stunde stehen. Zu der nun blauroten auf — 20° gekühlten Lösung läßt man unter dauerndem Umschütteln langsam eine vorgekühlte Lösung von 0,3 g Brom in 10 ccm Chloroform zutropfen. Wenn alles eingetragen ist,

[1]) Die Titration wurde abgebrochen, wenn innerhalb einiger Stunden keine Rötung mehr erfolgte; später eintretendes Nachdunkeln ist zu verwerfen. Die Endtitration ist hier nicht ganz scharf und erfordert einige Übung.

Digitized by Google

läßt man die nun farblose Lösung 1 Stunde stehen. Von etwa ausfallenden Krystallen filtriert man ab. Diese sind Pyridinperbromid; denn an der Luft geben sie ebenso wie beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure Brom ab. Durch Natronlauge wird Pyridin in Freiheit gesetzt. Das Filtrat wird im Vakuum auf 3 ccm eingeengt und mit Alkohol gefällt. Der gelbrote Niederschlag, dessen Ausbeute man durch Einengen der Mutterlauge noch vermehren kann, löst sich leicht in Chloroform; die Lösung färbt sich beim Schütteln mit Kupferpulver violettrot.

Umsetzung mit Jodwasserstoff: 0,2115 g Substanz wurden in Chloroform gelöst und im Scheidetrichter mit angesäuerter *Jodkalium-Lösung* kräftig durchgeschüttelt; das ausgeschiedene *Jod* wurde mit $^n/_{10}$-*Thiosulfat* unter Zusatz von Stärke titriert.

0,2115 g Subst. verbrauchten 6,8 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. Ber. 6,87.

Die verbleibende Chloroformlösung wurde abgetrennt und im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und langsam mit Petroläther gefällt. Der gelbbraune Körper wurde über Paraffin getrocknet, in Chloroform gelöst und nach Zusatz von etwas Pyridin mit $^n/_{10}$-Hydrazobenzol titriert.

0,07 g Subst. verbrauchten 2,4 ccm $^n/_{10}$-Hydrazobenzol. Ber. 3,0.

Einwirkung von Chlor.

0,5 g Radikal, 40 g Chloroform und einige Tropfen Pyridin werden nach einigem Stehen in Kältemischung solange tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Chloroform versetzt, bis keine Farbänderung mehr eintritt. (Verbraucht 10 ccm). Nach längerem Stehen entnahm man 10 ccm und brachte wie oben mit Jodwasserstoff zur Umsetzung.

Es wurden verbraucht nach $^1/_4$ Stunde 1,8 ccm, nach 1 Std. 0,6 ccm $^n/_{10}$-Hydrazobenzol. Ber. 3,8.

Einwirkung von Brom auf Chlorphenanthrol.

Zu 0,5 g *Chlorphenanthrol* in 10 ccm *Chloroform* ließ man 0,18 g Brom in 5 ccm Chloroform in Kältemischung langsam zutropfen. Es trat sofort Reaktion unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein; zur Bindung desselben versetzte man nach einigen Minuten mit etwas Pyridin und ließ dann noch 2 Stunden bei -20^0 stehen. Die nach dem Eindampfen im Vakuum vom

Digitized by Google

Pyridin-perbromid durch Absaugen befreiten Schmieren wurden mit Äther angerieben, wobei sie erstarrten. Nach dem Trocknen wurden sie mit angesäuerter Jodkaliumlösung zur Umsetzung gebracht.

0,1 g Subst. verbrauchten 2,1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. Ber. 3,2.

Die nach dem Umsatz von Jodwasserstoff erhaltene Chloroform-Lösung wurde wie oben mit Hydrazobenzol titriert. Verbraucht 1,9 ccm. Ber. 3,2.

Einwirkung von Kupferpulver auf Dichlor-phenanthron.

A) *In Kohlensäure-Atmosphäre*: 5 g Dichlorphenanthron in 30 ccm Benzol und 20 g Kupferpulver werden 3—4 Stunden rückfließend gekocht. Man filtriert und kocht nochmals mit Benzol aus; durch Einengen des Benzols und Umfällen aus Eisessig kann man etwas Phenanthrenchinon gewinnen.

Das Kupferpulver wird mit etwas Seesand gemischt und 30—40 Stunden mit *Acetylen-tetrachlorid* siedend extrahiert: die darin besonders in der Kälte sich abscheidenden, hellgrauen Nädelchen werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus dem gleichen Lösungsmittel um. Die silberglänzenden, schwach gelblichen Nädelchen beginnen über 350° zu sublimieren, noch ehe sie schmelzen.

5,941 mg Subst.: 18,360 mg CO_2, 2,342 mg H_2O. — 4,672 mg Subst.: 0,525 mg AgCl.

$C_{84}H_{48}ClO_6$	Ber. C 84,8	H 4,07	Cl 2,98
	Gef. „ 84,31	„ 4,41	„ 2,81

In konz. Salpetersäure löst sich der Körper rot, nach dem Eingießen in Wasser erhält man Phenanthrenchinon (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt).

B) *In Sauerstoff-Atmosphäre*: 1 g Dichlorphenanthron, 4 g Kupferpulver 50 ccm Benzol werden in einer Schüttelbirne geschüttelt, bis kein Sauerstoff mehr verbraucht wird (etwa 3 Stunden). Man filtriert und engt das Chloroform ein. Den Rückstand (0,75 g) krystallisiert man aus Eisessig um; Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie Phenanthrenchinon.

In Wasserstoffatmosphäre entstehen beim Schütteln in der Kälte die gleichen Produkte wie unter A.

Digitized by Google

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichlorphenanthron: 1 g Dichlorphenanthron und 0,09 g Natrium in 25 ccm Alkohol gelöst werden 2 Stunden geschüttelt; die Suspension wird zuerst grünlich, schließlich schwarzblau; man saugt ab, wäscht mit Wasser und löst in wenig Chloroform. Die blaurote Lösung reduziert man mit ätherischer Hydrochinon-Lösung bis zur Entfärbung und verdunstet nach 3 Stunden das Lösungsmittel. Man extrahiert mit kaltem Benzol, wobei Chinon, Hydrochinon und unverändertes Dichlorphenanthron in der Hauptsache ungelöst bleibt. Nach dem Abdunsten des Benzols verreibt man vorsichtig mit Äther und filtriert. Der Körper löst sich in Natronlauge und schmilzt bei 115°; Mischschmelzpunkt mit Chlorphenanthrol 118°; Verhalten bei der Oxydation gleichartig. Schüttelt man längere Zeit z. B. 24 Stunden, so hellt sich die Farbe allmählich wieder auf und man erhält schließlich nach der Aufarbeitung nur Phenanthrenchinon.

(Geschlossen am 16. Juni 1924.)

Digitized by Google

Über Komplexverbindungen des Chroms und Kobalts mit aliphatischen und aromatischen Aminen;

von *Jakob Meisenheimer*.

IV. Mitteilung[1]) zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs.

[Aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald u. Tübingen.]

(Eingelaufen am 23. April 1924.)

Anorganische Komplexverbindungen, Hydrate, Ammine und dergleichen pflegt man als Komplexverbindungen der Metalle aufzufassen, d. h. man denkt sich das *Metall als das Zentralatom*, um welches herum die dazu gehörigen Atome oder Atomgruppen je nach der Koordinationszahl des Metalls tetraedrisch, oktaedrisch usw. gelagert sind. Mit gleichem Recht kann man aber in den *Hydraten eines der Sauerstoffatome der Wassermolekeln, in den Amminen ein Stickstoffatom als Zentralatom* betrachten. Für das *Tetrammincupri-sulfat* z. B. ist also außer der üblichen Formel I auch das Formelbild II in Betracht zu ziehen:

I $\left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_3\\ & Cu & \\ NH_3 & & NH_3\end{matrix}\right]SO_4$, II $\left[\begin{matrix}H\ H & \\ & N \\ H & Cu(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4$.[2])

Die letztere Formel bringt zum Ausdruck, daß in den *Amminen die Ammoniakstickstoffatome koordinativ vierwertig* sind; d. h. die Valenz der Stickstoffatome ist in genau der gleichen Weise beansprucht, wie in den Ammoniumsalzen: 3 Wertigkeiten sind in beiden Fällen durch Wasserstoffatome bzw. Alkylgruppen abgesättigt und diese 3 durch Hauptvalenz gebundenen Reste besetzen 3 Koordinationsstellen des Stickstoffatoms, die vierte Koordinationsstelle ist bei den Ammoniumsalzen durch ein einwertiges, positives Radikal (Wasserstoff oder Alkyl), in den *Komplexverbindungen durch einen ebenfalls*

[1]) 3. Mitteilung: B. 56, 1353 (1923).

[2]) Streng genommen sind natürlich alle 4 Ammoniakmolekeln in der gleichen Weise aufzulösen. Bei dem als Beispiel gewählten, absolut symmetrischen Komplex hat das zur Folge, daß dann rein formell das Kupferatom doch wieder zum „Zentralatom" wird.

Digitized by Google

koordinativ einwertigen und positiv geladenen komplexen Metallrest, in unserm Beispiel $Cu(NH_3)_3$, besetzt.

Die eben entwickelte Anschauung läßt sich durch den Versuch prüfen. Die Erfolglosigkeit zahlreicher Versuche[1]), Verbindungen des dreiwertigen gesättigten Stickstoffs in stereoisomeren Formen zu gewinnen, hat ergeben, daß im Ammoniak und für gewöhnlich auch in den primären, sekundären und tertiären Aminen die 3 mit dem Stickstoff verbundenen Radikale mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen. Sobald aber der Stickstoff koordinativ vierwertig wird, ordnen sich, wie wir aus der Spaltbarkeit asymmetrisch substituierter quartärer Ammoniumsalze in 2 enantiomorphe Formen wissen, die 4 mit ihm verbundenen positiven Radikale tetraedrisch an. Dasselbe war nun nach obiger Überlegung auch bei den komplexen Metallamminen zu erwarten, und zwar war vorauszusehen, daß schon *sekundäre Amine vom Typus NHab Anlaß zum Auftreten von Stereoisomeren* geben mußten. Zur experimentellen Prüfung der Frage, der die nachfolgenden Abhandlungen gewidmet sind, kamen nur beständige Komplexe in Betracht; die Komplexe mußten ferner saure oder basische Eigenschaften besitzen, um die Paarung mit optisch-aktiven Basen oder Säuren zwecks Spaltung zu ermöglichen, und weiterhin durften sie das unsymmetrische Amin nur ein- oder höchstens zweimal enthalten, damit der Möglichkeiten nicht zu viele, die Komplikationen nicht zu groß wurden. Diesen Forderungen entsprechende Verbindungen sind bisher nicht beschrieben; zu ihrer Gewinnung schienen uns gewisse *Chrom-* und *Kobaltkomplexe* besonders geeignet. Wir versuchten zunächst in den *Dioxalo-diaquo-chromiaten*, $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]Me$, eine oder beide Aquomolekeln durch organische Amine zu ersetzen. Es gelang aber nur die Einführung des für Spaltversuche nicht in Betracht kommenden *Pyridins* (Teil I) und eines zweisäurigen Amins, des *Dimethyläthylendiamins* (Teil II); im letzteren Falle scheiterten die Versuche an der zu großen Schwierigkeit der Materialbeschaffung und der Unbeständigkeit und geringen Krystallisationsfreudigkeit der dargestellten Alkaloidsalze. Als viel geeigneter erwies sich der *Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-*

[1]) Vgl. besonders eine demnächst in den *Ber. d. d. chem. Ges.* erscheinende Abhandlung.

Digitized by Google

komplex, $[Co\ en_2\ Cl_2]^{\cdot}$. *Primäre aliphatische und aromatische Amine* treten sehr leicht an Stelle von einem Chloratom in den Komplex ein (Teil III), aber überraschenderweise ist *kein einziges einfaches sekundäres Amin*[1]) dazu imstande. Das erstrebte Ziel wurde endlich bei der Einwirkung von *Sarkosin* auf *Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* erreicht (Teil IV).

I. Über Dioxalo-pyrido-chromiate;

von *Jakob Meisenheimer*, *Luise Angermann* und *Hermann Holsten*.[2])

A. Das Ausgangsmaterial für diese Verbindungen bildeten die *Dioxalo-diaquo-chromiate*, welche von A. Werner[3]) ihrer Konstitution nach aufgeklärt und in zwei Reihen, als *cis*- und *trans*-Formen gewonnen worden sind. Wir haben die *Pyridiniumsalze* neu dargestellt. Das *trans*-Pyridiumsalz erhält man aus dem *trans*-Natriumsalz leicht durch Umsetzung mit salpetersaurem Pyridin, aus den Mutterlaugen davon krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels das *cis*-Salz. Die letztere Tatsache zeigt, daß das Pyridiumsalz der *trans*-Reihe leicht in das der *cis*-Reihe übergeht. Wir nahmen diese Beobachtung zum Anlaß, die *gegenseitige Umwandelbarkeit* von Salzen der *cis*- und *trans*-Reihe etwas genauer zu studieren:

Bei Gegenwart geringer Mengen Soda verwandelt sich das *trans-Kaliumsalz* in das *cis*-Salz. Umgekehrt geht das *cis*-Kaliumsalz beim Stehen in saurer Lösung in das *trans*-Salz über. Andrerseits aber hat A. Werner[4]) beobachtet, daß das *trans*-Kaliumsalz beim Erwärmen der sauer reagierenden, konzentrierten wäßrigen Lösung in das *cis*-Salz übergeht. Das *cis-Pyridiniumsalz* läßt sich sowohl aus salzsaurer wie pyridinhaltiger Lösung umkrystallisieren; das *trans*-Salz ist hier in jedem Falle das unbeständigere und geht schon beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser in das *cis*-Salz über. Das *Natriumsalz* endlich, das nur in der *trans*-Form bekannt ist, krystallisiert, wenn man die nötige Vorsicht walten läßt, sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung unverändert aus, ein *cis*-Natriumsalz tritt niemals auf. Die relative Beständigkeit der *cis*- und *trans*-Formen ist also bei den 3 untersuchten Salzen gänzlich verschieden und wechselt schon bei sehr geringen Änderungen der Bedingungen; außer von andern Faktoren wird die Lagerung der Radikale in dem Komplex auch durch das Kation stark beeinflußt, wobei vielleicht Löslichkeitsfragen eine Rolle spielen mögen.

---

[1]) Über die geringere Neigung sekundärer und tertiärer Amine zur Komplexsalzbildung vgl. man F. Ephraim u. R. Linn, B. **46**, 3742 (1913).

[2]) Vgl. H. Holsten, Inauguraldissertation, Tübingen, 1923.

[3]) A. **406**, 263 (1914). [4]) A. **406**, 305 (1914).

Digitized by Google

Versuche, den von A. Werner geführten Konstitutionsbeweis für die Dioxalo-diaquo-chromiate durch *Spaltung der cis-Salze in zwei optisch-aktive Komponenten* zu vervollständigen, verliefen ergebnislos. Aus dem seiner Beständigkeit wegen (vgl. oben) am besten geeigneten *cis*-Pyridiniumsalz konnten krystallisierende Salze mit Alkaloiden überhaupt nicht gewonnen werden. Das *cis*-Kaliumsalz ging beim Zusammenbringen mit den Alkaloidsalzen infolge der sauren Reaktion der Lösung entweder in *trans*-Salz über, oder in andern Fällen, z. B. bei Verwendung von *Cinchonin*, trat das Alkaloid in den Komplex ein. Nähere Angaben findet man im Versuchsteil.

B. Bei der *Einwirkung von Pyridin auf die Diaquo-salze* werden je nach den Bedingungen 1 oder 2 Wassermolekeln im Komplex gegen Pyridin ausgetauscht, und es kann sogar auch noch eine dritte Koordinationsstelle (unter Aufhebung einer Nebenvalenzbildung an einem Oxalsäurerest) durch Pyridin besetzt werden.

1. Die *Monopyrido-verbindungen*, $[Cr(C_2O_4)_2H_2O\,Py]Me$, entstehen bei der Einwirkung von Pyridin in der Kälte. Sie müssen der Theorie nach wie die Diaquo-Verbindungen in einer *cis*- und einer *trans*-Form auftreten können. Wir haben nur das *Pyridiniumsalz* dargestellt. Beim Schütteln des *trans*-Pyridinium-dioxalo-diaquo-chromiats mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasser und Pyridin verwandelt sich das Salz ziemlich rasch in viel schöner ausgebildete, scheinbar würfelige Krystalle von sehr starkem Dichroismus, die der Formel $[Cr(C_2O_4)_2H_2O\,Py]H.Py$ entsprechen, durch heißes Wasser zersetzt werden und auch schon an feuchter Luft unter Abgabe von Pyridin verwittern. Schüttelt man dagegen das *trans*-Pyridiniumsalz mit Pyridin unter Zusatz nur weniger Tropfen Wasser, so tritt sehr schnell an Stelle des lilafarbenen Salzes eine *fast farblose Fällung*, die auch die verlangten Analysenwerte gab. Ob in diesem heller gefärbten Salz eine andere Form (*cis*-Form?) vorlag, mag dahingestellt bleiben.

2. *Dipyridochromiate*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]Me$. Von dieser Reihe sind das *Kalium-* und das *Pyridiniumsalz* durch Kochen der Diaquosalze mit Pyridin direkt erhältlich; die Salze des *Natriums*, der *Erdalkalien*, viele *Schwermetallsalze* und eine Reihe von *Alkaloidsalzen* lassen sich durch doppelte Umsetzung gewinnen.

Digitized by Google

Auch hier sind zwei stereoisomere Reihen, *cis-* und *trans*-Formen, zu erwarten; sichere Anzeichen für das Bestehen solcher haben wir nicht gefunden. *Aus cis- und trans-Diaquosalzen entstehen die gleichen Produkte.* Allerdings tritt das *Kaliumsalz* in zwei deutlich verschiedenen Formen auf, es krystallisiert bald in langen Nadeln mit 3 Mol Krystallwasser, bald in kleineren oktaedrischen Krystallen mit 2 Mol Wasser. Doch gehen diese beiden Modifikationen sehr leicht, schon beim Umkrystallisieren, ineinander über und beide geben mit Baryumchlorid das gleiche Baryumsalz. Nimmt man hinzu, daß auch die Farbe keinen Unterschied erkennen läßt — beide Salze sind hellrot gefärbt —, so muß man es als recht wenig wahrscheinlich bezeichnen, daß es sich hier um stereoisomere Formen handelt. Temperatur und Konzentration haben auf die Art, in der sich das Kaliumsalz ausscheidet, keinen Einfluß, dagegen scheint ein Pyridingehalt der Lösung die oktaedrische Form zu begünstigen.

Ob die dargestellte Salzreihe als *cis-* oder *trans*-Reihe zu betrachten ist, hat sich nicht mit Sicherheit entscheiden lassen. Beziehungen zu den *cis-* und *trans*-Diaquo-verbindungen lassen bei der großen Veränderlichkeit dieser keine Rückschlüsse zu. Daß Versuche, mit Hilfe der gut krystallisierenden *Cinchonin-* und *Strychninsalze* eine Spaltung in optische Antipoden durchzuführen, mißlangen, spricht für die *trans*-Konfiguration. Auch die Farbe kann man im selben Sinne geltend machen. Nach A. Werner[1]) bewirkt der Eintritt stickstoffhaltiger Reste an Stelle von Aquomolekeln Farbaufhellung. Nach dieser Regel passen die Salze gut in die *trans*-Reihe:

trans-Diaquosalze	*trans*-Aquo-pyridosalze	*trans*-Dipyridosalz
dunkelrot-violett	lila	hellrosa

trans-Verbindungen sind tiefer farbig als *cis*-Verbindungen (A. Werner).[1]) Das spricht zunächst gegen unsere Auffassung, denn die einzigen vergleichbaren Verbindungen, die sicher *cis*-Konfiguration haben, die *Dioxalo-äthylendiamin-chromiate*, $[Cr(C_2O_4)_2en]Me$, sind tiefrot, also viel tiefer farbig als unsere Dipyridosalze. Aber dieser Fall hat keine Beweiskraft, weil hier ein neuer Ring vorliegt und Ringschlüsse allgemein die Farbe vertiefen.[2])

---

[1]) A. 386, 81 (1912). [2]) H. Reihlen, Z. a. Ch. 123, 185 (1922).

Digitized by Google

Die Alkali- und Erdalkalisalze reagieren neutral, lassen sich ganz unverändert aufbewahren, zersetzen sich aber in wäßriger Lösung ziemlich rasch, indem das Pyridin wieder aus dem Komplex austritt.

3. *Tripyridochromiate*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_3]Me$. Der einzig sichere Vertreter dieser Reihe ist das *Natriumsalz*, das durch Kochen des Diaquo-natriumsalzes mit Pyridin gewonnen wird. Das gleiche Salz entsteht, wenn man das Diaquo-natriumsalz bei Gegenwart von etwas Säure mit Wasser und überschüssigem Pyridin bis zur Lösung schüttelt; aus der tiefroten Lösung scheidet sich nach einigen Tagen das Tripyridosalz in kleinen würfeligen Krystallen, reichlicher nach Zusatz von Natriumbromid, ab. Es läßt sich aus warmem Wasser umkrystallisieren und scheidet sich meist wasserfrei in hellroten Würfeln wieder aus, nur sehr selten wurde es in einer leuchtend hellrosa gefärbten Form mit $3^1/_2$ Mol Krystallwasser erhalten.

Auch das Kaliumsalz sowohl der *cis-* wie der *trans-*Diaquo-Reihe löst sich beim Schütteln mit wäßrigem Pyridin mit tiefroter Farbe auf, die erhaltenen Lösungen krystallisieren aber auch bei wochenlangem Stehen nicht. Versetzt man nun mit Bromkalium, so fällt das Dipyrido-kaliumsalz aus, auf Zugabe von Natriumbromid dagegen krystallisiert sofort das Natriumtripyrido-chromiat. Man muß daher wohl annehmen, daß beim Schütteln der Kalium-diaquosalze mit wäßrigem Pyridin ebenfalls der Tripyrido-komplex entsteht und zwar im Gleichgewicht mit dem Dipyrido-komplex. Auf Zusatz von genügenden Mengen Bromkalium oder Bromnatrium krystallisiert dann das jeweilig schwerst lösliche Salz, d. h. das Dipyrido-kaliumsalz, bzw. das Tripyrido-natriumsalz aus. Die auf diese Weise erhältliche Menge an Di- bzw. Tripyrido-verbindungen ist aber gering, da bei dem langen Schütteln und Stehen ein Teil des Chromkomplexes sich unter Bildung grauer und grüner Produkte zersetzt. Ähnlich verhält sich auch das Pyridiniumsalz. Bei tage- und wochenlangem Schütteln und Stehen mit etwa 10 Proc. Wasser enthaltendem Pyridin bildet sich über die Monopyrido-verbindung allmählich das Dipyridosalz, aber in sehr schlechter Ausbeute; mit stark wasserhaltigem Pyridin entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der durch Natriumbromid wie oben das Natriumsalz der Tripyridoreihe abscheidbar ist.

Digitized by Google

Der Tripyrido-komplex ist von allen hier dargestellten pyridinhaltigen Komplexen der beständigste. Die Dipyrido-salze gehen zum Teil schon beim Lösen in Wasser in Diaquo-salze über, was man an dem stets auftretenden Pyridingeruch leicht erkennen kann, und das freiwerdende Pyridin lagert sich an das noch unveränderte Dipyrido-salz an unter Bildung von Tripyrido-verbindungen, die man als Natriumsalz durch Zusatz von Kochsalz oder von Bromnatrium leicht isolieren kann. — Fügt man zu einer wäßrigen Lösung des Natrium-tripyrido-chromiats 1—4 Mol Salzsäure und stellt zur Krystallisation in den Exsiccator, so bleibt nach völliger Verdunstung des Wassers ein hellgrauer Rückstand, der vermutlich hauptsächlich aus *cis*-Pyridinium-diaquo-chromiat besteht und auch die rotvioletten Krystalle von *trans*-Natrium-dioxalo-diaquo-chromiat erkennen läßt. Kühlt man dagegen eine mit 1 Mol Salzsäure versetzte, 10-proc. Lösung des Tripyrido-natriumsalzes sofort in Eis, so krystallisieren alsbald die rosa gefärbten Nadeln des *Pyridiniumsalzes der Dipyridoreihe* in reichlicher Menge aus. Nach dieser Bildungsweise möchte man geneigt sein, für die letztgenannte Verbindung auch noch die Formel der zu dem obigen Natriumsalz zugehörigen *Säure* $[Cr(C_2O_4)_2Py_3]H$ in Betracht zu ziehen, womit auch ihre saure Reaktion im Einklang steht. Die letztere Auffassung wird weiter dadurch gestützt, daß aus dem „Pyridiniumsalz" das Natriumsalz der Tripyridoreihe sehr glatt auf folgende Weise gewonnen werden kann: Man versetzt eine konz. Lösung des Salzes mit einem Mol konz. Natronlauge und dann mit viel Bromnatrium. Binnen $^1/_4$ Stunde krystallisieren dann über 80 Proc. der berechneten Menge Natrium-dioxalo-tripyrido-chromiat fast rein aus. Das Verhältnis zwischen dem Natrium-dioxalo-tripyrido-chromiat und dem „Pyridiniumsalz" ist also ganz das wie zwischen Salz und freier Säure. Da aber andererseits aus den wäßrigen Lösungen des Pyridiniumsalzes durch Natriumbromid allein (ohne Natronlauge) das Natrium-dioxalo-dipyrido-chromiat ausgefällt wird und auch die gewöhnliche Bildungsweise (Kochen des Pyridinium-diaquo-salzes mit Pyridin) mehr für die Pyridiniumsalzformel spricht, so kann eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten nicht getroffen werden. Die Verbindung wird im folgenden weiter als Pyridiniumsalz bezeichnet und beschrieben.

Digitized by Google

C. Alle Versuche, in den Diaquo- oder in den Dipyridokomplex an Stelle von Wasser oder Pyridin ein *sekundäres Amin* (*Diäthylamin*) einzuführen scheiterten; das Chromiat blieb entweder unverändert oder wurde völlig zersetzt. Leicht tritt dagegen *Anilin* beim Schütteln mit wäßrigen Lösungen der Diaquosalze in den Komplex ein, doch hatten die entstehenden Verbindungen etwas wechselnde Zusammensetzung. Da sie wegen ihrer Löslichkeit für unsere Zwecke ungeeignet waren, haben wir auf die nähere Untersuchung verzichtet; wie bei den Versuchen mit Pyridin scheinen zwei oder drei Anilinmolekeln in den Komplex eintreten zu können. Auch bei der Einwirkung von *Cinchonin* entstand eine analog zusammengesetzte Substanz, $[Cr(C_2O_4)_2$ *Cinchonin*$_2]H$. *Cinchonin*.

Beschreibung der Versuche.

Analysenmethoden.

a) *Wasserbestimmungen* sind stets im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (10—15 mm) bei der Temperatur des siedenden Alkohols oder Benzols (80°) ausgeführt.

b) *Chrombestimmungen.* Ist nur Chromoxyd als glühbeständiger Rückstand zu erwarten, so wird die Substanz einfach mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und geglüht. Ist aber gleichzeitig Alkali zu bestimmen, so versagt die von A. Werner[1]) angegebene Methode, Zerstörung des Komplexes im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure, sehr oft, indem auch dabei das Chromoxyd in unlöslicher Form erhalten wird und Alkali einschließt. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure führt zu gleichfalls unlöslichen $2Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$.[2]) Dagegen gestattet Kochen mit 70-proc. Schwefelsäure einen schnellen und sicheren Aufschluß. Die Substanz wird mit 10—15 ccm 70-proc. Schwefelsäure im Kjeldahlkolben mit eingehängtem gläsernen Rückflußkühler etwa 2 Stunden gekocht, bis die Lösung rein grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird in ein Becherglas übergespült und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das Chromhydroxyd fällt nicht sofort, aber nach 3—4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist alles Hydroxyd ausgeflockt und die Lösung farblos. Die Alkalibestimmungen im Filtrat machen keine Schwierigkeiten. Bei Calcium- und Bariumsalzen wird zuerst das Calcium, bzw. das Barium in gewohnter Weise ausgefällt und das Chrom im Filtrat nach Zerstörung des Komplexes wie oben bestimmt. Nach voraufgegangener Silberfällung erwies es sich als nötig, vor der Fällung mit Ammoniak Spuren von durch die zugegebene Salpetersäure entstandenem Chromat mit schwefliger Säure zu reduzieren.

---

[1]) A. **406**, 287 [1914].

[2]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Ch., III. 1. 409.

Digitized by Google

c) *Oxalsäurebestimmungen.* Die Substanz wird mit etwa 20-proc. Schwefelsäure bis fast zum Sieden erhitzt. Zu der graugrünen Lösung läßt man eine $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung langsam zulaufen und bringt die rote Farbe durch Erwärmen immer wieder zum Verschwinden. Einen Überschuß von Kaliumpermanganat erkennt man daran, daß die Flüssigkeit einen gelbgrünen Farbton annimmt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, kühlt man sofort unter der Wasserleitung und titriert nach Zugabe von Jodkalium und Stärkelösung mit Natriumthiosulfat zum Verschwinden der Blaufärbung zurück. Die Methode liefert bei genauer Einhaltung der Bedingungen zwar keine sehr scharfen, aber immerhin brauchbare Werte. Es empfiehlt sich, etwa 10 Proc. Überschuß der Kaliumpermanganatlösung zulaufen zu lassen.

A. Pyridinium-dioxalo-diaquo-chromiate, $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]H.Py$.

a) *trans-Salz*: 19 g *trans*-Natriumsalz werden in der Reibschale mit 25 ccm einer etwa 4n-Salpetersäure (2 Mol) gut verrieben und dann mit 5 ccm Pyridin 4—6 Stunden geschüttelt. Ohne daß auch nur vorübergehend Lösung eintritt, findet die Umsetzung in das schwerer lösliche Pyridiniumsalz statt; man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und schließlich mit Alkohol. Ausbeute 9,5—10 g fein krystallinisches, lilafarbenes Salz. Gibt man bei der Bereitung mehr Pyridin zu, so geht nach Zusatz von weiteren 5 ccm Pyridin alles mit tief blauroter Farbe in Lösung; später erfolgt auf Zugabe von noch mehr Pyridin (im ganzen 20 ccm) Krystallisation des Pyridiniumsalzes. Vervollständigt man die Abscheidung durch 50 ccm Alkohol, so erhält man eine bessere Ausbeute (11—12 g), das Salz sieht aber etwas anders aus, als das nach der ersten Methode dargestellte und liefert bei der weiteren Verarbeitung auf Pyridinkomplexverbindungen meist keine so reinen Präparate. In der Zusammensetzung war kein Unterschied.

Präparat I. 0,3297 g lufttr. Subst.: 0,0736 g Cr_2O_3. — 0,2604 g Subst.: 9,5 ccm trockn. N (17,5°, 758 mm). — Präparat II. 0,4932 g Subst.: 0,1096 g Cr_2O_3. — 0,1476 g Subst : 5,25 ccm trockn. N (20°, 764 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]H.C_5H_5N$ (344,1)	Ber. Cr 15,13	N 4,07
	Gef. „ 15,27, 15,21	„ 4,28, 4,17.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem, wahrscheinlich als *cis*-Salz mit schwachem Dichroismus. Die Lösung reagiert gegen Lackmus deutlich sauer. Die Zugehörigkeit zur *trans*-Reihe folgt daraus, daß es mit Ammoniak

Digitized by Google

eine braune Färbung gibt.[1]) Die wäßrigen Lösungen hinterlassen beim Eindunsten neben geringen Mengen von Zersetzungsprodukten viel grauer gefärbtes

b) *cis-Salz*, das auch aus den sauer reagierenden Mutterlaugen des nach der obigen ersten Methode dargestellten *trans*-Salzes nach teilweisem Verdunsten des Wassers sich abscheidet und durch nochmaliges Aufnehmen in Wasser und Eindunstenlassen im Exsiccator rein erhalten werden kann. Man gewinnt so noch 2—3 g *cis*-Salz in hellgrau-violetten Blättchen oder Nädelchen.

0,3006 g lufttr. Subst.: 0,0677 g Cr_2O_3. — 0,2248 g Subst.: 8,3 ccm trockn. N (23°, 760 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]H.C_5H_5N$ (344,1)	Ber. Cr 15,13	N 4,07
	Gef. „ 15,41	„ 4,26.

Aus der letzten Mutterlauge krystallisieren tiefblaue Nadeln, die vermutlich der Trioxalo-reihe angehören.

Das *cis*-Salz kann auch aus dem Kaliumsalz, und zwar sowohl aus der *cis*- wie aus der *trans*-Form gewonnen werden, indem man das Kaliumsalz vorsichtig in wenig warmem Wasser löst, das Kalium mit der berechneten Menge Überchlorsäure ausfällt und das Filtrat mit überschüssigem Pyridin versetzt. Beim Verdampfen der Lösung im evakuierten Exsiccator scheidet sich das Salz als feines hellgrau-violettes Pulver aus. Die Ausbeuten sind mäßig. — Mit Ammoniak befeuchtet, zerfließt das Salz mit grüner Farbe, seine wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus deutlich sauer. In Wasser ist es leichter löslich als das *trans*-Salz.

Übergänge zwischen Salzen der cis- und trans-Reihe.

1. *Kaliumsalz*: 1,7 g *cis*-Salz wurden in 5 ccm Wasser durch vorsichtiges Erwärmen gelöst und mit 1,5 ccm 12-proc. Salzsäure versetzt. Die zunächst dichroitische Lösung wurde rasch rotviolett und schon nach wenigen Stunden begann die Abscheidung der Krystalle des *trans*-Salzes, nach 10 Tagen waren 1,2 g auskrystallisiert, und die Mutterlauge lieferte beim freiwilligen Verdunsten noch mehr von den gleichen blaß rotvioletten Krystallen. Daß reines *trans*-Salz vorlag, wurde durch Analyse festgestellt (das *trans*-Salz enthält 3, das *cis*-Salz 2 Mol Wasser). — Die gleiche Umwandlung vollzieht sich z. T. auch schon ohne Zusatz von Salzsäure: Als eine rein wäßrige Lösung des *cis*-Salzes nach 10-tägigem Stehen im Exsiccator eingetrocknet wurde, war neben grauviolettem *cis*-Salz auch ein wenig rotviolettes *trans*-Salz deutlich zu erkennen.

3,6 g *trans*-Salz wurden in 20 ccm Wasser durch Schütteln gelöst und mit 1 ccm n-Sodalösung ($^1/_{20}$ Mol.) versetzt. Die Lösung wurde allmählich

[1]) A. Werner, A. 406, 266 (1914).

Digitized by Google

dichroitisch und schied nach 10tägigem Stehen im Exsiccator 2 g *cis*-Salz als feines grauviolettes Pulver ab, das durch Analyse und Ammoniakprobe identifiziert wurde. Die Mutterlauge lieferte nur noch Zersetzungsprodukte.

2. *Natriumsalz*: Aus einer Lösung von 1,9 g *trans*-Salz in 5 ccm Wasser ohne oder mit Zusatz von 1,2 ccm 12-proc. Salzsäure bzw. 0,4 ccm n-Sodalösung krystallisierte das Salz beim Verdunsten des Wassers unverändert aus, nur bei Gegenwart der Soda fiel, wie beim Kaliumsalz, ein größerer Teil unter Grünfärbung völliger Zersetzung anheim.

3. *Pyridiniumsalz*: Aus einer Lösung von 1 g *cis*-Salz in 1,5 ccm warmem Wasser krystallisierten nach Zugabe von 1 ccm 20 proc. Salzsäure innerhalb 3 Wochen 0,4 g *cis*-Salz unverändert aus; ein Teil des Salzes war unter Grünfärbung zersetzt. — 1 g *trans*-Salz, das 3 ccm Wasser von 70° zur Lösung erforderte, ließ bei Gegenwart von 1 ccm 20 proc. Salzsäure innerhalb 5 Tagen 0,15 g *cis*-Salz auskrystallisieren.

B. 1. Pyridinium-dioxalo-monaquo-monopyrido-chromiate. $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)Py]H \cdot Py$.

a) *trans-Salz* (?): 1,7 g *trans*-Pyridinium-diaquo-salz werden mit 2,5 ccm Pyridin und 2,5 ccm Wasser angerieben und 4 bis 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis unter dem Mikroskop nur noch dunkelrotviolette und hellblaue bis hellblaugrüne würfelige Krystalle in der blutroten Lösung sichtbar sind. Längeres Schütteln verschlechtert die Ausbeuten, da binnen 20 Stunden wieder völlige Auflösung zu Di- und Tripyridosalzen erfolgt. Man wäscht mit wenig Wasser, dann mit Alkohol aus. Ausbeute 0,5—0,9 g. Die beobachteten starken Unterschiede in der Farbe der Krystalle in ihrer Mutterlauge rühren von ihrem starken Dichroismus her, das trockne Salz erscheint rotviolett, in kleineren Krystallen blaß lila. Im Chlorcalciumexsiccator hält es sich unverändert, beim Liegen an der Luft verwittert es, wird dabei blaß blauviolett und riecht nach Pyridin. Auch beim Trocknen im Vakuum bei 80° gibt es Pyridin ab, und zwar fast genau 1 Mol, ohne aber seine Farbe zu verändern.

0,1830 g Subst. (über Chlorcalcium getrocknet): 0,0342 g Cr_2O_3. — 0,2263 g Subst.: 13,7 ccm trockn. N (20°, 733 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(C_5H_5N)]H.C_5H_5N$ (405,1) Ber. Cr 12,83 N 6,92
Gef. „ 12,79 „ 6,80.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, leichter in heißem mit saurer Reaktion und rotvioletter Farbe; die Lösung riecht nach Pyridin. Beim Betupfen mit Ammoniak tritt keine sichtbare Veränderung ein.

Digitized by Google

b) *cis-Salz*(?): 0,5 g *trans*-Pyridiniumsalz werden mit 5 ccm Pyridin und 3 Tropfen Wasser auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbt sich schwach rosa und das lilafarbene Diaquosalz verwandelt sich rasch in einen fast farblosen Körper, der sein Aussehen auch bei langem Schütteln (1 Tag) nicht mehr verändert. Wenn nur noch wenig Diaquosalz zu sehen ist, saugt man ab und wäscht mit Alkohol aus.

0,1448 g lufttrockne Subst.: 0,0273 g Cr_2O_3. — 0,0893 g Subst.: 5,2 ccm trockn. N (23°, 735 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(C_5H_5N)]H.C_5H_5N$ (405,1). Ber. Cr 12,83 N 6,92
Gef. „ 12,90 „ 6,49.

Das ganz blaß rosaviolette, luftbeständige Pulver ist ebenfalls indifferent gegen Ammoniak und verliert beim Trocknen im Vakuum bei 80° annähernd 1 Mol Pyridin. Die gefundene Abweichung in dem Analysenwert für Stickstoff ist durch noch beigemischtes Diaquosalz zu erklären.

B. 2. Dioxalo-dipyrido-chromiate, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]Me$.

a) *Kaliumsalze*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]K + 3H_2O$ und $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]K + 2H_2O$.

3,6 g *trans*- bzw. 3,4 g *cis*-Diaquo-kaliumsalz werden mit 25 ccm Pyridin 3—4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz gekocht, bis nahezu alles Salz in ein feines hellrosa gefärbtes Pulver verwandelt ist, das man mit Alkohol auswäscht. Die Ausbeute schwankt zwischen 3,9 und 4,5 g je nach dem Verlauf der Umsetzung, auf deren Vollständigkeit zu verzichten man häufig durch zu starkes Stoßen gezwungen wird. Pulvert man das Diaquosalz vor dem Kochen, so backt es stark zusammen, was neben noch schlechteren Ausbeuten außerdem oft ein Springen des Kolbens zur Folge hat. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit der vierfachen Menge Wasser von 70 bis 80° übergossen und durch Umschütteln und Erwärmen im 70° warmen Bade möglichst schnell gelöst. Bei raschem Abkühlen scheidet sich das Salz meist in feinen hellrosa Nädelchen ab. Sie werden nach völligem Erkalten sofort abgesaugt, da bei längerem Verweilen unter der immer schon bläulichroten Mutterlauge wieder Lösung eintritt.

0,3484 g Subst.: 0,0393 g Gewichtsverlust. — 0,5439 g Subst.: 0,0884 g Cr_2O_3. — 0,1504 g Subst.: 7,4 ccm trockn. N (15°, 768 mm).

Digitized by Google

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]K + 3H_2O$ (479,2). Ber. H_2O 11,28 Cr 10,87 N 5,85
Gef. „ 11,28 „ 11,13 „ 5,89.

Häufig scheiden sich beim Umkrystallisieren schon vor oder neben den Nadeln kleine Oktaeder aus, die bei der Analyse einen geringeren Wassergehalt aufweisen. Trennt man sie durch Auslesen ab, so geben sie bei erneutem Umkrystallisieren wieder Nadeln und Oktaeder. Rein erhält man sie am ehesten, wenn man das Kaliumsalz (Nadeln oder Oktaeder) aus der fünffachen Menge Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Pyridin umlöst:

0,3050 g Subst.: 0,0244 g Gewichtsverlust. — 0,2352 g Subst.: 0,0180 g Gewichtsverlust. — 0,1688 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (25°, 755 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]K + 2H_2O$ (461,2) Ber. H_2O 7,81 N 6,07
Gef. „ 8,00 7,65 „ 6,09.

doch gelingt auch das nicht immer. Verwendet man zu viel Pyridin, so krystallisiert aus der Lösung gar nichts mehr aus, und fällt man nachher durch Zusatz von Bromkalium, so scheiden sich hauptsächlich Nadeln aus.

Die Farbe beider Kaliumsalze ist hellrosa bis hellrot; die oktaedrischen Krystalle scheinen, weil sie kompakter ausgebildet sind, etwas dunkler. In kaltem Wasser sind sie beide mit neutraler Reaktion ziemlich schwer löslich, leichter in heißem mit tiefroter Farbe und nicht ohne Zersetzung, denn die Lösungen riechen stets nach Pyridin. Durch Kochen mit Wasser werden sie völlig zerstört.

b) *Pyridiniumsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]H.Py + 2^1/_2H_2O$. 7 g *trans-* oder *cis-*Pyridinium-dioxalo-diaquo-chromiat werden mit 40 ccm Pyridin 4 Stunden gekocht; die zuerst dunkelviolette Flüssigkeit färbt sich bald rot, wird aber gegen Ende fast farblos. Das neuentstandene, rosa gefärbte, in Pyridin unlösliche Salz wird abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 8 g. Wenn man von genügend reinem Pyridinium-dioxalo-diaquo-chromiat ausgeht, gibt meist schon das Rohprodukt nach längerem Liegen auf Ton sehr annähernd die der obigen Formel entsprechenden Analysenwerte; durch Lösen in 60° warmem Wasser und rasches Abkühlen erhält man rosafarbene Nädelchen, die an der Luft kaum verwittern.

0,3518 g Subst.: 0,0316 g Gewichtsverlust. — 0,5126 g Subst.: 0,0761 g Cr_2O_3. — 0,1264 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (19°, 767 mm). — 0,1000 g Subst.: 7,82 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]H.C_5H_5N + 2,5H_2O$ (511,2).
Ber. H_2O 8,81 Cr 10,17 N 8,22 C_2O_4 34,43
Gef. „ 8,98 „ 10,16 „ 8,38 „ 34,41.

Digitized by Google

Bei zahlreichen Präparaten stimmten die Gewichtsverluste besser auf eine Formel mit $2^3/_4$ Mol Wasser, doch halten wir obige Formel für richtiger. Das Salz reagiert sauer.

c) *Natriumsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]Na + H_2O$. 4 g Pyridinium-dioxalo-dipyrido-chromiat werden in 30 ccm Wasser von 25—30° gelöst und mit einer Lösung von 12 g Natriumbromid in 15 ccm Wasser versetzt. Das Natriumsalz krystallisiert alsbald in blaustichig rosafarbenen Nadeln, die man mit Wasser, Alkohol und Äther wäscht.

0,4759 g Subst.: 0,0196 g Gewichtsverlust. — 0,4508 g Subst.: 0,0808 g Cr_2O_3 und 0,0737 g Na_2SO_4. — 0,1283 g Subst.: 7,2 ccm trockn. N (16°, 754 mm). — 0,1000 g Subst.: 9,43 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]Na + H_2O$ (427,2).

Ber.	H_2O 4,22	Cr 12,20	Na 5,38	N 6,56	C_2O_4 41,20
Gef.	„ 4,12	„ 12,27	„ 5,29	„ 6,58	„ 41,49.

An der Luft nicht verwitternde Prismen oder Nadeln von neutraler Reaktion.

d) *Baryumsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]_2Ba + 6H_2O$. 1 g Natrium- oder Pyridinium-dioxalo-dipyrido-chromiat wird in 20 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst und mit Baryumchloridlösung gefällt. Das Baryumsalz scheidet sich sogleich in leuchtend roten Krystallen ab. Dieselbe Verbindung wird auch aus dem *Natrium-dioxalo-tripyrido-chromiat* auf gleiche Weise erhalten.

0,4684 g Subst.: 0,0497 g Gewichtsverlust. — 0,2818 g Subst.: 0,0648 g $BaSO_4$ und 0,0422 g Cr_2O_3. — 0,1177 g Subst.: 5,7 ccm trockn. N (17°, 759 mm). — 0,1250 g Subst.: 9,97 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]_2Ba + 6H_2O$ (1017,8).

Ber.	H_2O 10,62	Ba 13,50	Cr 10,23	N 5,51	C_2O_4 34,58
Gef.	„ 10,62	„ 13,53	„ 10,25	„ 5,69	„ 35,09.

Sehr wenig löslich in Wasser.

e) *Calciumsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]_2Ca + 6H_2O$. Darstellung wie beim Baryumsalz.

0,1542 g Subst.: 0,0182 g Gewichtsverlust. — 0,2294 g Subst.: 0,0147 g CaO und 0,0386 g Cr_2O_3.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]_2Ca + 6H_2O$ (920,4)

Ber.	H_2O 11,74	Ca 4,35	Cr 11,30
Gef.	„ 11,80	„ 4,58	„ 11,51.

Schöne rote Nadeln. In gleicher Form scheiden sich auch das *Strontium-* und das *Zinksalz* aus, das *Quecksilber-*, *Blei-* und *Silbersalz* sind noch schwerer löslich, sie fallen als schwach rosa gefärbte Pulver unter völliger Entfärbung der Lösung.

f) *Cinchoninsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]H.Cinchonin$. 5,2 g Pyridiniumsalz und die äquivalente Menge Cinchonin (2,95 g) werden, letzteres unter Zusatz von 5 ccm 2n-Salzsäure, jedes für sich in 130 ccm Wasser aufgelöst, filtriert, nachgewaschen und die klaren Filtrate vermischt. Gesamtvolumen

Digitized by Google

der Flüssigkeit 360 ccm. Alsbald beginnt die Krystallisation kleiner, sich zu Warzen zusammenschließender rosafarbener Nadeln. Binnen 24 Stunden sind 4,6 g (3/8 der theoretischen Menge) abgeschieden.

0,1206 g Subst.: 0,0134 g Cr_2O_3. — 0,1176 g Subst.: 8,4 ccm trockn. N (16°, 757 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]H.C_{19}H_{22}ON_2$ (681,3)	Ber. Cr 7,63	N 8,22
	Gef. „ 7,60	„ 8,40.

Aus der Mutterlauge ist auch bei vorsichtigstem Eindampfen im Vakuum nichts mehr von der gleichen Substanz zu gewinnen. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ist nicht durch die Wasserlöslichkeit des Salzes bedingt, sondern durch die entstandene Salzsäure, denn das Salz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in verdünnter Salzsäure und kann durch Abstumpfen der Mineralsäure mit Natriumacetat wieder abgeschieden werden.

Zur polarimetrischen Untersuchung wurde so viel Substanz angewandt, daß die Lösung in bezug auf Cinchonin 1-proc. war: 0,1389 g Substanz mit 0,4 ccm 2 n-Salzsäure in Wasser zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr. $\alpha_C = +3{,}85°$. Für eine mit 4 Mol Salzsäure versetzte 1-proc. wäßrige Cinchoninlösung ergab sich der Wert $\alpha_C = +3{,}84°$. Das komplexe Chromion ist also inaktiv.

g) *Strychninsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2Py_2]H$. *Strychnin.* Aus 1,2 g Kaliumsalz in 15 ccm Wasser und 0,9 g Strychninchlorhydrat in 20 ccm Wasser. Die Krystallisation setzt sofort ein und von der schon nach 1 Stunde fast farblosen Lösung können 1,5 g hellrosa gefärbte Blättchen abgesaugt werden.

0,1480 g Subst.: 0,0153 g Cr_2O_3. — 0,2001 g Subst.: 14,0 ccm trockn. N (20°, 738 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]H.C_{21}H_{22}O_2N_2$ (721,3).	Ber. Cr 7,21	N 7,75
	Gef. „ 7,07	„ 7,91.

Auch dieses Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Zur Untersuchung auf das Drehungsvermögen mußte mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden, damit genügend Licht hindurch ging. 0,0614 g Substanz, mit 20 Tropfen konz. Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr: $\alpha_D = -0{,}21°$, während für Strychninchlorhydrat unter gleichen Bedingungen $\alpha_D = -0{,}27°$ gefunden wurde. Die Werte weichen zwar nicht unbeträchtlich voneinander ab, doch waren die Ablesungen bei dem Chromiat wegen der bereits erwähnten tiefen Farbe der Lösungen recht unscharf, so daß die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

B. 3. Dioxalo-tripyrido-chromiate.

Natriumsalz, $[Cr(C_2O_4)_2Py_3]Na$. 50 g Natrium-dioxalo-diaquochromiat werden im Vakuum bei 80° 1—2 Stunden getrocknet und dann mit 120 ccm Pyridin 2—3 Stunden lang gekocht. Man muß darauf achten, daß die Masse nicht zusammenbackt

Digitized by Google

und sich am Kolben festsetzt, da dann stets der Kolben springt. Die vorübergehend dunkelviolettrote Flüssigkeit wird allmählich ganz hell. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol 50—55 g bläulichrosa gefärbtes Krystallpulver. Zur völligen Reinigung löst man je 5—10 g in der vierfachen Menge Wasser von 70° und setzt beim Erkalten etwas konz. Sodalösung hinzu. Das Salz krystallisiert wasserfrei.

0,4262 g Subst.: 0,0656 g Cr_2O_3 und 0,0653 g Na_2SO_4. — 0,1095 g Subst.: 8,1 ccm trockn. N (15°, 754 mm). — 0,1000 g Subst.: 8,23 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]Na$ (488,1)

Ber. Cr 10,65	Na 4,71	N 8,61	C_2O_4 36,05
Gef. „ 10,53	„ 4,96	„ 8,70	„ 36,21.

Kleine würfelige, neutral reagierende Krystalle, die je nach der Größe rosa bis dunkelrot gefärbt erscheinen. Wir erhielten dieselben Krystalle, als wir 19 g Natrium-dioxalo-diaquo-chromiat mit 25 ccm 4 n-Salpetersäure und 40 ccm Pyridin in der Reibschale verrieben und dann mehrere Tage bis zur völligen Lösung schüttelten. Beim mehrwöchentlichen Stehen schieden sich allmählich die charakteristischen derben Krystalle ab (5 g), deren Menge durch Zugabe einer Lösung von 5 g Natriumbromid in 4 ccm Wasser sehr erheblich (um 7 g) vermehrt wurde. Analyse und Mikroskop erwiesen die Einheitlichkeit und Reinheit des Präparates.

Manchmal schieden sich neben der gewöhnlichen Form des Natriumsalzes Krystalle von zwar sehr ähnlicher Farbe, aber ganz anderem Aussehen aus der Lösung aus, nämlich gut ausgebildete Prismen, die an der Luft schnell verwitterten; sie erwiesen sich als ein *Hydrat des Natrium-dioxalo-tripyrido-chromiats.* Zur Analyse wurden sie mit Alkohol gewaschen und nach ganz kurzem Liegen an der Luft abgewogen:

0,2890 g Subst.: 0,0335 g Gewichtsverlust. — 0,1463 g getrocknete Subst.: 11,2 ccm trockn. N (20°, 739 mm). — 0,1171 g getrocknete Subst.: 0,0365 g Glührückstand nach Abrauchen mit H_2SO_4(Cr_2O_3 + Na_2SO_4), statt ber. 0,0353 g.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]Na$ + 3,5 H_2O (551,2)	Ber. H_2O 11,44	Gef. H_2O 11,59
$[Cr(C_2O_4)_2(C_5H_5N)_2]Na$ (488,1)	„ N 8,61	„ N 8,67.

Wir haben die Verbindung nur in sehr geringer Menge in Händen gehabt und halten sie nicht für eine stereoisomere

Digitized by Google

Form, sondern für ein Hydrat des gewöhnlichen Salzes, dessen Bildung vielleicht durch irgendeine zufällige Verunreinigung begünstigt wird.

C. 1. *Eintritt von Anilin in den Komplex*: 3,5 g *cis*-Kalium-dioxalo-diaquo-chromiat wurden mit 7 ccm Wasser und 10 ccm Anilin 4 Tage lang geschüttelt, und als nun noch keine Veränderung sichtbar war, 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugefügt. Jetzt trat Reaktion ein; nach weiterem 3 wöchentlichen Schütteln wurde der Versuch abgebrochen und das aus viel rosa und wenig grün gefärbtem Pulver bestehende Produkt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Nach mehrstündigem Digerieren mit viel Wasser hinterblieb in guter Ausbeute ein hellrosa gefärbtes Präparat, das, da ein geeignetes Krystallisationsmittel dafür nicht gefunden wurde, ohne weitere Reinigung zur Analyse kam. Beim Trocknen im Vakuum bei 80° erlitt es einen Gewichtsverlust von 2,85 Proc.; die nachstehende Analyse bezieht sich auf das so getrocknete Präparat.

0,1948 g Subst.: 0,0294 g Cr_2O_3. — 0,1875 g Subst.: 13,5 ccm trockn. N (21°, 757 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_6H_5NH_2)_2]H.C_6H_5NH_2$ (508,2) Ber. Cr 10,23 N 8,27
Gef. „ 10,33 „ 8,33.

Bei anderen Darstellungen wurden Substanzen von etwas anderer Zusammensetzung erhalten, die beim Trocknen im Vakuum einen größeren Gewichtsverlust erlitten und den Stickstoffbestimmungen zufolge anilinreicher waren. Alle diese Präparate waren in kaltem Wasser und verdünnten Säuren kaum löslich, beim Kochen lösten sie sich mit rotvioletter Farbe auf, kamen aber beim Abkühlen nicht wieder heraus.

2. *Eintritt von Cinchonin in den Komplex*: 1,5 g *cis*-Kalium-dioxalo-diaquo-chromiat wurden in wäßriger Lösung mit 1,1 g Cinchonindichlorhydrat (1 Mol) versetzt. Am andern Morgen befand sich am Boden des Gefäßes ein zäher grüner Sirup, der sich bei wochenlangem Stehen in 0,75 g schmutzig-graugrüne warzenförmige Krystalle verwandelte.

0,3510 g Subst.: 0,0263 g Gewichtsverlust. — 0,1148 g Subst.: 0,0070 g Cr_2O_3. — 0,1247 g Subst.: 7,6 ccm trockn. N (21,5° 758 mm).

$Cr(C_2O_4)_2(C_{19}H_{22}ON_2)_2]H.C_{19}H_{22}ON_2 + 5H_2O$ (1201,7).

Ber. H_2O 7,50 Cr 4,33 N 6,99
Gef. „ 7,49 „ 4,17 „ 7,05.

Das Salz löst sich langsam in verdünnter Salzsäure, in Wasser erst beim Erwärmen mit schwach grünviolettem Dichroismus. Auf Zusatz von Natronlauge fällt sofort Cinchonin aus.

II. Über Dioxalo-dimethyläthylendiamin-chromiate;

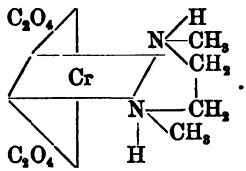
von *Jakob Meisenheimer*, *Luise Angermann* und *Hermann Holsten*.

Dioxalo-äthylendiamin-chromisaure Salze sind nach A. Werner[1]) leicht durch Kochen wäßriger Äthylendiaminlösungen mit den

[1]) A. **406**, 286 (1914).

Digitized by Google

Dioxalo-diaquo-chromiaten zu erhalten. Obwohl nun, wie erwähnt, der Einführung einfacher *sekundärer* Amine in den Dioxalo-chrom-komplex ein, wie es scheint, unüberwindlicher Widerstand entgegengesetzt wird, gelingt es ohne jede Schwierigkeit, die Wassermolekeln in den Dioxalo-diaquo-salzen durch das *disekundäre* symmetrische *N,N'-Dimethyl-äthylendiamin* zu ersetzen; offenbar erhöht der auftretende neue Ring die Stabilität der Verbindung:



Zu ihrer Herstellung kann man sowohl von den Diaquo- wie von den Dipyridosalzen ausgehen, in letzterem Falle wird das Pyridin glatt verdrängt. Zur Isolierung eignet sich am meisten das *Kaliumjodid-doppelsalz.* Man erhält es in befriedigender Ausbeute, wenn man konz. Lösungen z. B. des Kalium-dioxalo-diaquo-salzes so lange mit dem Diamin erwärmt, bis die zunächst infolge Hydroxosalzbildung grün gewordene Lösung eine rein rote Farbe angenommen hat, und dann mit Jodkalium fällt. Das prachtvoll krystallisierende, intensiv rote Salz hat die Zusammensetzung $[Cr(C_2O_4)_2 dimen^1]K + JK + 2H_2O$. Durch Umsetzung mit 1 Mol Silbernitrat kann man zwar das Jod entfernen, aus dem Filtrat vom Jodsilber krystallisiert aber nicht das einfache Kaliumsalz aus, sondern ein Gemisch davon mit einem *Kaliumnitrat-doppelsalz*, welches letztere man durch Zusatz von Kaliumsalpeter rein gewinnen kann. Es bildet derbe, tafelig ausgebildete dunkelrote Krystalle und enthält 2 Mol Wasser. Das einfache Kaliumsalz rein darzustellen, gelang nicht; es ist offenbar sehr leicht löslich und krystallisiert schlecht.

Ähnlich große Neigung zur Doppelsalzbildung wie das Kaliumsalz zeigt auch das *Silbersalz*, was bei seiner Gewinnung sehr störend ist. Zu seiner Darstellung geht man am besten direkt von dem Jodkaliumdoppelsalz aus, fällt erst mit 1 Mol Silbernitrat das Jod aus und fügt zum Filtrat ein zweites Mol Silbernitrat. Da das Silbersalz in Wasser sehr wenig löslich ist, scheidet es sich sofort aus, aber nur in unbefriedigender Ausbeute, weil ein großer Teil durch das sich bildende Kaliumnitrat in Lösung

[1]) *dimen* = N,N'-Dimethyläthylendiamin.

Digitized by Google

gehalten wird. Es ist zwar nicht geglückt, das demnach zu vermutende Kaliumnitrat-doppelsalz des Silbersalzes zu isolieren, indessen ergibt sich seine Existenz mit Sicherheit aus der Tatsache, daß das in Wasser so schwer lösliche Silbersalz sich leicht in Salpeterlösung auflöst. Auch haftet dem Silbersalz hartnäckig Kaliumnitrat an, das nur durch sehr langes Digerieren mit Wasser zu entfernen war. Das Silbersalz krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser, welches sehr schwierig abgegeben wird. — Alles in allem zeigen die Dimethyl-äthylendiamin im Komplex enthaltenden Salze große Ähnlichkeit, wie zu erwarten, mit den von A. Werner mit Hilfe von Äthylendiamin dargestellten Stammkörpern.

Die Dioxalo-dimethyläthylendiamin-chromiate enthalten als *cis*-Verbindungen ein asymmetrisches Chromatom und müßten daher in optische Antipoden spaltbar sein. Wenn außerdem wie nach dem in der Einleitung Auseinandergesetzten zu erwarten, auch noch die beiden Stickstoffatome asymmetrischen Charakter haben, so sind im ganzen 3 asymmetrische Atome vorhanden. Da zwei dieser asymmetrischen Atome gleichartig substituiert sind, fordert die Theorie das Auftreten von 6 optisch aktiven und 3 Racemformen. Es gelang aber weder die Auffindung verschiedener Racemformen noch eine Spaltung in optisch aktive Isomere. Sämtliche dargestellten Alkaloidsalze erwiesen sich als sehr leicht löslich in Wasser und waren beim Umkrystallisieren wenig beständig. Da andrerseits das Silbersalz, das zur Darstellung der reinen Alkaloidsalzlösungen (durch doppelte Umsetzung mit den Chlorhydraten) erforderlich war, ein recht schwierig zugängliches Material ist, so mußte die Untersuchung schließlich ergebnislos abgebrochen werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des benötigten *N,N'-Dimethyl-äthylendiamins* erfolgte entsprechend den Angaben von P. Schneider[1]), nur daß wir nicht mit Benzolsulfochlorid, sondern mit dem billigen p-Toluolsulfochlorid gearbeitet haben. Das *Äthylen-di-p-toluolsulfamid* krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen Prismen vom Schmelzp. 162—163° (für $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$ (368,3) ber. N 7,61, gef. 7,57). Zur Methylierung werden 100 g in einem Überschuß von verdünnter Natronlauge und 50 ccm Alkohol gelöst und in der Kälte 100 ccm Dimethylsulfat eingetragen. Die Reaktion setzt alsbald ein und unter Aufsieden der Flüssigkeit scheidet sich das *N,N'-Dimethyl-äthylen-di-p-toluolsulfamid* als krümelige Masse ab; man beendet die Umsetzung durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade. Das mit heißer Natronlauge gewaschene Rohprodukt wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystalli-

[1]) B. 28, 3074 (1895).

Digitized by Google

siert. Farblose lange Nadeln vom Schmelzp. 167—168° (für $C_{18}H_{24}N_2O_4S_2$ (396,3) ber. N 7,07, gef. 7,00). Die Verseifung erfolgt sehr glatt beim 4 stündigen Kochen mit 70-proc. Schwefelsäure; die Spaltung mit Salzsäure erfordert mehrstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 150°.

1. *Kaliumjodid-additionsverbindung des Kaliumsalzes,* $[Cr(C_2O_4)_2$ *dimen*$]$ $K + JK + 2H_2O$. 10 g *cis*-Kalium-dioxalo-diaquo-chromiat werden in 20 ccm warmem Wasser gelöst und mit 5 ccm Dimethyläthylendiamin 10—15 Min. auf etwa 70° erwärmt, bis die anfangs grün gewordene Lösung rein rote Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird von eventuell abgeschiedenem graugrün-violettem Pulver abfiltriert und die Lösung mit 10 g fein gepulvertem Jodkalium versetzt, worauf sofort Krystallisation kleiner dunkelroter Krystalle beginnt. Durch vorsichtiges Einengen der Mutterlauge der ersten Ausscheidung (1,2—1,5 g) auf nicht siedendem Wasserbade erhält man weitere Krystallisationen. Es ist vorteilhaft, jedesmal wieder abzusaugen, wenn die Menge lohnend erscheint, denn die letzten Abscheidungen enthalten stets Jodkalium beigemischt und müssen deshalb noch einmal umgelöst werden, was immer mit großen Verlusten verbunden ist. Die Gesamtausbeute an reinem Salz betrug im günstigsten Falle 9—9,5 g, das sind 50—60 Proc. d. Th. (Präparat I).

Das Salz löst sich in warmem Wasser sehr leicht und scheidet sich beim Erkalten erst auf Zusatz von Jodkalium in größerer Menge wieder aus. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man 5 g Pyridinium-dioxalo-dipyrido-chromiat mit 10 ccm Wasser und 2 ccm Dimethyläthylendiamin $^1/_4$ Stunde auf 70° erhitzt. Es entsteht eine dunkelviolettrote Lösung, die stark nach Pyridin riecht. Nach Zusatz von Jodkalium scheiden sich beim Erkalten neben wenig hellgrünem Pulver die dunkelroten Krystalle des Jodkalium-anlagerungsproduktes aus, die zur Reinigung nochmals aus Wasser unter Zugabe von Jodkalium umkrystallisiert wurden (Präparat II). Bei langsamer Krystallisation entstehen sehr große, blaustichig dunkelgranatrote unregelmäßige Tafeln.

Präparat I: 0,3492 g Subst.: 0,0231 g Gewichtsverlust. — 0,1850 g getrocknete Subst.: 3,55 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung. — Präparat II: 0,4480 g Subst.: 0,0286 g Gewichtsverlust. — 0,4177 g Subst.: 0,1736 g AgJ. — 0,1619 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (20°, 765 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]K + JK + 2H_2O$ (557,3)

Ber. H_2O 6,47 J 22,77 N 5,03

Gef. „ I. 6,62, II. 6,38 „ II. 22,47 „ II. 5,00.

$[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)K + JK$ (521,2) Ber. J 24,35 Gef. J I 24,36.

2. *Kaliumnitrat-additionsprodukt des Kaliumsalzes,* $[Cr(C_2O_4)_2$ *dimen*$]$ $K + KNO_3 + 2H_2O$. 5,6 g Jodkalium-doppelsalz werden in 12 ccm warmem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,7 g Silbernitrat in 5 ccm Wasser

Digitized by Google

versetzt; die nach dem Erkalten filtrierte Lösung, die weder Jod- noch Silberreaktion geben soll, wird im Vakuum 40—50° bei eingeengt. Nach Zugabe von 0,5 g Kaliumnitrat läßt man krystallisieren. Die Ausbeute an reinem Salz ist wegen der großen Löslichkeit des Doppelsalzes gering, etwa 2,5 g. Den späteren Krystallisationen ist immer Kaliumnitrat beigemischt; unterläßt man andrerseits den Kaliumnitratzusatz, so haben die ersten Ausscheidungen einen zu geringen Kaliumgehalt.

0,3250 g Subst.: 0,0240 g Gewichtsverlust. — 0,2497 g Subst.: 0,0388 g Cr_2O_3 und 0,0880 g K_2SO_4. — 0,1587 g Subst.: 11,8 ccm trockn. N (18,5°, 738 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]K + KNO_3 + 2\,H_2O$ (492,4)

Ber.	H_2O	7,32	Cr	10,56	K	15,88	N 8,53
Gef.	„	7,39	„	10,63	„	15,81	„ 8,46.

In Wasser sehr leicht lösliche gut ausgebildete dunkelrote Blättchen oder Prismen.

Versuche, das einfache, normal zusammengesetzte Kaliumsalz direkt bei der Darstellung durch Weglassen des Jodkaliumzusatzes und Einengen der roten Lösung zu erhalten, blieben erfolglos; der schließlich sirupöse Rückstand zeigte nicht die geringste Neigung zur Krystallisation. Auch das Kaliumnitrat-doppelsalz läßt sich daraus nicht direkt gewinnen, so daß der verlustreiche Umweg über das Kaliumjodid-doppelsalz unvermeidlich ist.

3. *Silbersalz*, $[Cr(C_2O_4)_2$ *dimen*$]Ag + 1\,H_2O$. 5,6 g Jodkalium-doppelsalz werden wie oben vom Jod befreit und die erhaltene Lösung des Kaliumnitrat-doppelsalzes nach dem Erkalten abermals mit 1,7 g Silbernitrat in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt, worauf sich nach kurzem Stehen das Silbersalz in kleinen, bläulichroten, tafeligen Krystallen abscheidet. Nach 4—6 Stunden wird abgesaugt, mit Wasser und wenig verdünnter Salpetersäure ausgewaschen. Ausbeute 2,5—2,7 g, doch ist das Salz noch nicht ganz rein, sondern enthält wechselnde Mengen von Silberoxalat, von denen es durch ausgiebiges Waschen mit verdünnter Salpetersäure befreit werden muß, andrerseits aber ist offenbar eine Kaliumnitrat-additionsverbindung beigemischt, denn nach dem Auswaschen mit Salpetersäure waren die Silberwerte zu niedrig und die Präparate noch kaliumhaltig. Erst nach sehr langem Behandeln des mit verdünnter Salpetersäure gründlich gewaschenen Salzes mit kaltem Wasser erhält man richtige Analysenwerte.

0,1548 g Subst.: 0,0504 g AgCl. — 0,1974 g Subst.: 0,0633 g AgCl und 0,0345 g Cr_2O_3. — 0,1597 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (20°, 737 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]Ag + 1\,H_2O$ (442,0)

Ber.	Ag	24,41		Cr 11,76	N	6,34
Gef.	„	24,50, 24,13		„ 11,96	„	6,37.

Das eine Mol Wasser haftet sehr fest: eine Probe verlor bei vielstündigem Trocknen im Vakuum bei 80° nur 1,38 Proc. an Gewicht; auch bei 100° im Vakuum trat erst nach tagelangem Trocknen mit 4,25 (statt der berechneten 4,08) Proc. Verlust Gewichtskonstanz ein.

Das Silbersalz ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber in einer Kaliumnitratlösung und fällt bei allmählichem Verdunsten des Wassers

Digitized by Google

unverändert wieder aus. Fügt man zu einer derartigen Lösung Alkohol, so wird zunächst Kaliumnitrat ausgefällt, bei längerem Stehen kommen rote Flocken, die starke Silberreaktion geben, sich in Wasser aber spielend lösen; diese roten Flocken sind wahrscheinlich ein Kaliumnitrat-additionsprodukt des Silbersalzes.

4. *Strychninsalz*, $[Cr(C_2O_4)_2 dimen]H$. *Strychnin.* 0,7 g Silbersalz werden mit der berechneten Menge (0,62 g) Strychnin-chlorhydrat, $C_{21}H_{22}O_2N_2 . HCl + 1^1/_2 H_2O$, in 10 ccm Wasser unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn die Chlorreaktion verschwunden ist, filtriert man vom Chlorsilber ab und stellt in offener Schale zur Krystallisation. In einigen Tagen scheiden sich 0,4 g bläulich-rosa gefärbte Nadeln ab.

0,1129 g Subst.: 0,0130 g Cr_2O_3. — 0,1228 g Subst.: 9,4 ccm trockn. N (20°, 738 mm).

$[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]H . C_{21}H_{22}O_2N_2$ (651,3)

Ber.	Cr 7,98	N 8,60
Gef.	„ 7,88	„ 8,66.

Die erste Ausscheidung erweist sich auch unter dem Mikroskop als vollkommen einheitlich; bei weiterer Verdunstung des Wassers aber mischen sich farblose Krystalle von Strychnin bei. Das Strychninsalz ist in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich, doch tritt selbst bei mäßigem Erwärmen Abscheidung von Strychnin ein, so daß ein Umkrystallisieren nicht möglich war. Die wäßrige Lösung ist tief dunkelrot gefärbt und der spektroskopischen Prüfung zufolge nur für rotes und violettes Licht durchlässig. In Ermangelung einer geeigneten monochromatischen Lichtquelle haben wir daher die polarimetrischen Untersuchungen im weißen (Auer-) Licht durchgeführt, doch war auch dann wegen der intensiven Farbe eine Ablesung nur bei sehr verdünnten Lösungen möglich. 0,0335 g Subst. zeigten, mit 0,5 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst, im 2 dcm-Rohr eine Drehung von nur $-0,1°$, was etwa der Drehung einer Strychnin-chlorhydratlösung unter gleichen Umständen entspricht.

Versuche mit einer Reihe anderer Alkaloide ergaben keine positiven Resultate.

III. Über Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobalti-salze;

von *Jakob Meisenheimer* und *Eduard Kiderlen.*[1])

Die *Dichloro-äthylendiamin-kobalti-salze* existieren in zwei stereoisomeren Reihen, einer *trans-(Praseo-)* und einer *cis-(Violeo-) Reihe.*[2]) Die Praseosalze reagieren schon in kalter wäßriger Lösung mit *primären aliphatischen* und *aromatischen Aminen*, indem das Amin sich in den Komplex einlagert und dafür ein Chloratom in die äußere Sphäre tritt. So vollendet sich zwischen

[1]) Vgl. E. Kiderlen, Inauguraldissertation, Tübingen, 1923.

[2]) A. Werner, A. 386, 15 (1912).

Digitized by Google

Praseochlorid und *Anilin* binnen eines halben Tages folgende Umsetzung:

$$[Co\ en_2\ Cl_2]Cl + Anilin = [Co\ en_2\ Anilin\ Cl]Cl_2 .$$

In dem neu entstandenen rotvioletten Salz sind der gegebenen Formel entsprechend $^2/_3$ des Chlors in der Kälte mit Silbernitrat fällbar, das letzte Drittel erst in der Hitze. *Violeochlorid* reagiert wesentlich langsamer, liefert aber das gleiche Produkt. Man kann deshalb aus der Bildung keinen Rückschluß auf die Konfiguration (*cis-* oder *trans-*) des Anilinkomplexes ziehen. Die Frage sollte sich durch Spaltungsversuche mit optisch aktiven Säuren entscheiden lassen, da nur die *cis*-Reihe spaltbar ist. Versuche mit *d-π-Bromcamphersulfonsäure* ergaben aber kein Resultat, da das Salz eine zu geringe Krystallisationsfreudigkeit besitzt.

Die Einlagerung des Anilins wird durch Gegenwart von etwas *Natronlauge* oder *Diäthylamin* stark beschleunigt. Es lag nahe, diese Wirkung starker, selbst nicht einlagerungsfähiger Basen (vgl. unten) dadurch zu erklären, daß zunächst *Chloro-aquo-* oder *-hydroxo-salz*, $[Co\ en_2\ Cl(H_2O)]Cl_2$ oder $[Co\ en_2\ Cl(OH)]Cl$, gebildet werde. Um darüber Aufschluß zu erhalten, wurde Anilin mit beiden genannten Salzen unter den gleichen Bedingungen wie oben zur Reaktion gebracht; das *Aquo-salz* reagierte indessen viel träger als Praseochlorid unter Bildung der Anilinverbindung, aus *Hydroxosalz* war letztere überhaupt nicht zu erhalten.

Der Ersatz auch noch des zweiten Chloratoms im Komplex durch Anilin gelingt nicht. In der Kälte erfolgt auch bei einem großen Anilinüberschuß keine weitere Reaktion und beim Erwärmen tritt tiefgreifende Zersetzung des Komplexes unter Bildung von *Triäthylendiamin-kobaltichlorid*, $[Co\ en_3]Cl_3$ ein.

Das *Chloro-anilin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* läßt sich durch doppelte Umsetzung in wäßriger Lösung leicht in andere Salze umwandeln; dargestellt wurden *Bromid*, *Jodid*, *Dithionat*, *Nitrat* und *Chloridnitrat*, die sämtlich schwerer löslich sind als das Chlorid. In dieser wie in den später beschriebenen Salzreihen krystallisieren alle letztgenannten Salze wasserfrei, das Chlorid enthält ein Mol Wasser, die Bromide nehmen eine Mittelstellung ein, sind entweder wasserfrei oder krystallisieren mit $^1/_2$ oder 1 Mol Wasser. Die Salze sind weniger beständig als die Chloro-ammin- und die Diammin-kobaltisalze, sie zersetzen sich sehr merklich schon in 70° warmem Wasser; beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure liefern sie das Praseochlorid zurück.

Digitized by Google

Leichter noch als Anilin läßt sich *p-Toluidin* in das Praseochlorid einführen, das entstehende *Chloro-p-toluidin-diäthylendiamin-chlorid,* [Co en_2 *p-Toluidin* Cl]Cl_2 + H_2O, ist in Wasser weniger löslich als die Anilin-Verbindung und trotz seiner leichteren Bildung in wäßriger Lösung zersetzlicher als jene. Beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure wird es gewöhnlich in dünnen rotbraunen Blättchen erhalten, manchmal aber treten daneben derbere, violettrote Tafeln auf, die sich durch Auslesen rein erhalten lassen. Die Zusammensetzung der Blättchen und der Tafeln ist die gleiche, sie enthalten je 1 Mol Krystallwasser. Da Salze der *cis-* und *trans-*Reihen sich im Wassergehalt zu unterscheiden pflegen, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß die beiden verschiedenen Krystallarten als Stereoisomere anzusprechen sind, sondern es handelt sich vielleicht nur um eine verschiedene Form der Krystallausbildung. Auch aus dem Violeochlorid entsteht, nur viel langsamer, das gleiche Krystallgemisch.

Die Neigung zur Einlagerung in den Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-komplex wächst bei *primären Aminen* mit steigender Basizität. Daher reagieren *aliphatische Amine viel rascher als die aromatischen.* Von den untersuchten Aminen wirkte *Äthylamin* am heftigsten ein, *Allylamin* ebenfalls noch sehr rasch, *Benzylamin* mit geringerer Geschwindigkeit, aber immer noch viel schneller als p-Toluidin. In allen Fällen entstehen *Salze vom Typus der Anilin-einlagerungsverbindung, niemal treten 2 Amin-molekeln in den Komplex.* Die durch Einlagerung von Äthylamin erhältlichen Salze sind von allen die beständigsten, sie lassen sich ohne die geringste Zersetzung mit Wasser kochen und sind ferner am leichtesten in Wasser löslich. Ihnen in diesen Eigenschaften am nächsten stehen die Allylamin-verbindungen.

Auch die *aliphatischen primären Amine* setzen sich ausnahmslos mit Praseochlorid leichter und glatter um als mit *Violeochlorid.* Als Hauptprodukt (und manchmal ausschließlich) entsteht im letzteren Falle ein Gemisch von *cis-* und *trans-Hydroxo-aquo-chlorid,* [Co en_2 (OH)(H_2O)]Cl_2. Bei vorsichtiger Einwirkung von Allylamin scheint sich daneben ein allerdings nicht in reinem Zustande isoliertes *Chloro-allylamin-chlorid* zu bilden, das zum Unterschied von dem aus Praseochlorid erhaltenen wasserfrei ist, sich als sehr unbeständig erwies und vermutlich als die

Digitized by Google

cis-Verbindung zu betrachten ist. In Übereinstimmung damit ließ sich das hübsch krystallisierende *d-π-Bromcamphersulfonat der gewöhnlich erhaltenen Chloro-allylamin-verbindung* nicht in Isomere zerlegen, so daß man letzterem auch aus diesem Grunde die *trans*-Formel zusprechen wird. Das *Chloro-benzylamin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* wurde ebenfalls in zwei Formen gewonnen, einer aus alkoholhaltiger Lösung krystallisierenden *wasserfreien* und einem aus heißem Wasser oder Salzsäure sich abscheidenden *Monohydrat.* Beide aber lieferten bei der Umsetzung mit d-bromcamphersulfonsaurem Ammonium der Hauptsache nach dasselbe nicht spaltbare Bromcamphersulfonat, während ein geringer Anteil sich in ein höher ($[M]_{Orange} = + 680°$) und ein niedriger ($[M]_{Orange} = + 365°$) drehendes d-π-Bromcamphersulfonat zerlegen ließ. Aus der Drehung der Bromcamphersulfonate kann man für die *cis*-Chloro-benzylamin-diäthylendiamin-kobaltisalze mit inaktivem Säureion ein $[M]_{Orange}$ von etwa $\pm 160°$ errechnen, ein für anorganische Spiegelbildisomere recht niedriger Wert. Jedenfalls folgt aus dieser Beobachtung, daß das gewöhnlich erhaltene Chlorid aus viel *trans*-Verbindung mit wenig *cis*-Isomerem besteht. Gelegentlich aber hatten wir auch Präparate von Chloro-benzylamin-chlorid in der Hand, die fast nur zerlegbares Bromcamphersulfonat lieferten, ohne daß sie sich in Aussehen oder Zusammensetzung von den gewöhnlichen Präparaten unterschieden. Man muß also annehmen, daß das *cis*- und das *trans*-Chlorid in wechselnden Mengen entstehen und daß sie einander sehr ähnlich sind.

Die *Einwirkung sekundärer Amine auf Praseochlorid führt unter keinen Umständen zur Bildung von Einlagerungsverbindungen der Amine,* sondern es kommen in diesem Falle lediglich die basischen Eigenschaften der Amine zur Geltung. Das Praseochlorid wird manchmal zum Teil in Violeochlorid umgelagert, ferner entstehen Hydroxo-chloro- und Hydroxo-aquo-salze, ein andrer Teil endlich verfällt weitgehender Zersetzung unter Bildung von Triäthylendiamin-kobalti-chlorid, welch letzteres auch unter der Einwirkung von Natronlauge entsteht. *Diäthylamin* bildet sehr glatt *trans-Hydroxo-chloro-diäthylendiamin-chlorid,* $[Co\,en_2(OH)Cl]Cl$, wodurch eine sehr einfache Darstellungsmethode für dieses bisher nicht beschriebene Salz gegeben ist.[1])

[1]) Vgl. A. Werner, A. 386, 130 (1912).

Digitized by Google

Es ist sehr veränderlich, läßt sich nicht umkrystallisieren und entspricht in seinen Reaktionen dem von A. Werner beschriebenen Hydroxo-bromo-bromid, obwohl letzteres der *cis*-Reihe angehört. *Methyl-benzyl-amin* reagiert mit Praseochlorid im gleichen Sinne, aber langsamer, *N,N'-Dimethyläthylendiamin* führt nur zum *Triäthylendiamin-kobalti-chlorid.* Die Umsetzung mit *Monomethylanilin*, die viel weniger energisch verläuft, konnte nicht restlos geklärt werden. Sicher ist, daß das Amin nicht in den Komplex eintritt; es entstehen Violeochlorid und Triäthylendiamin-kobalti-chlorid, daneben aber ein Stoff, dessen Analysenwerte nach scharfem Trocknen recht gut zu der Formel eines zweikernigen Komplexes $[Co_2\,en_5\,Cl_2]Cl_4 + H_2O$ stimmen. Man könnte dafür die Konstitutionsformel

$$[Cl\,en_2\,Co\ldots en\ldots Co\,en_2\,Cl]Cl_4 + H_2O$$

aufstellen. Schwierigkeiten macht dabei nur, daß die eine Molekel Wasser sehr fest gebunden ist und durch Trocknen nicht entfernt werden kann. Man sollte daher annehmen, daß sie in das Komplexion hinein gehört, in der aufgestellten Formel aber ist dafür kein Platz, da bereits alle Koordinationsstellen des Kobalts anderweitig besetzt sind. Auch als Additionsverbindung $[Co\,en_3]Cl_3 + [Co\,en_2\,Cl_2]Cl + H_2O$ könnte man das Salz auffassen, aber Versuche, durch Zusammenkrystallisieren der angebenen Komponenten den Komplex aufzubauen, hatten keinen Erfolg. Da das Salz sehr veränderlich ist und ferner auch für das Ziel vorliegender Untersuchung kein Interesse hatte, haben wir auf die endgültige Sicherstellung seiner Konstitution verzichtet. Möglicherweise stellt es ein Zwischenprodukt bei dem unter der Einwirkung von Basen auf Praseosalze so leicht erfolgenden Übergang in die Triäthylendiaminreihe dar.

Beschreibung der Versuche.

A. Chloro-anilin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. *Chlorid*, $[Co\,en_2\,Anilin\,Cl]Cl_2 + H_2O$. 28,6 g vollständig säurefreies *1,6-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* (*Praseochlorid*[1]) werden in 40 ccm Wasser aufgeschwemmt und mit

[1]) A. Werner, B. **34**, 1733 (1901).

Digitized by Google

9,3 g Anilin (1 Mol) versetzt. Die Lösung färbt sich allmählich schmutzig rot und scheidet nach 2—3 Stunden die ersten Krystalle ab. Um die Einschließung von Praseochlorid-krystallen zu verhindern, schüttelt man nun öfter um. Nach 24 Stunden wird der feste Krystallbrei scharf abgesaugt und schließlich mit 50-proc. Alkohol, dann gewöhnlichem Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 33—35 g dunkellilafarbene Krystalle. Zum Umkrystallisieren zieht man je 5 g des Rohprodukts mit 18 ccm Wasser von 70° rasch aus, saugt ab und nimmt den Rückstand in 20 ccm 23-proc. Salzsäure von 80—90° auf. Beim Vermischen beider Lösungen krystallisiert sofort das rotviolette Chlorid in sechsseitigen schief abgeschnittnen Prismen aus. Es ist unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in verdünnter Salzsäure, verhältnismäßig leicht in Wasser und in starker Salzsäure. Beim längeren Erwärmen mit Wasser auf 70° tritt der Geruch nach Anilin auf, dagegen kann das Salz mit Salzsäure kurze Zeit ohne merkliche Zersetzung gekocht werden. Durch verdünnte Natronlauge wird das Anilin schon in der Kälte sofort in Freiheit gesetzt.

Zur Trennung von ionogen und komplex gebundenem Chlor[1]) wurde hier wie bei allen andern im folgenden beschriebenen Salzen die 1—2 Proc. Salpetersäure enthaltende Lösung mit überschüssigem Silbernitrat bei Zimmertemperatur gefällt, sofort abfiltriert und das klare Filtrat mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Wasserbestimmungen sind stets bei 80° im Vakuum von 10—15 mm ausgeführt.

1,0831 g lufttr. Subst.: 0,0473 g Gewichtsverlust. — 0,1125 g Subst.: 0,0829 g AgCl (kalt gef.) und 0,0405 g AgCl (heiß gef.). — 0,5554 g Subst.: 0,2168 g $CoSO_4$. — 0,1131 g Subst.: 16,7 ccm trockn. N (18° 775 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]Cl_2 + 1\,H_2O$ (396,7)

Ber.	H_2O 4,54	Cl (ion.) 17,88	Cl (kompl.) 8,94	Co 14,87	N 17,66
Gef.	„ 4,37	„ 18,23	„ 8,91	„ 14,85	„ 17,66.

Der Wert für das ionogen gebundene Chlor wurde in zahlreichen Analysen stets zu hoch gefunden; offenbar schließen die lufttrocknen Krystalle etwas Salzsäure ein. Ganz scharf stimmten die Werte nach dem Trocknen: 0,1787 g getr. Subst.: 0,1361 g AgCl (k. g.) und 0,0677 g AgCl (h. g.). — 0,2070 g Sub.: 0,0843 g $CoSO_4$.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]Cl_2$ (378,6)

Ber.	Cl (ion.) 18,73	Cl (kompl.) 9,37	Co 15,58
Gef.	„ 18,84	„ 9,37	„ 15,49.

[1]) Vgl. R. F. Weinland und A. Koch, Z. a. Ch. 39, 296 (1904).

Digitized by Google

Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man *cis-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* (*Violeochlorid*) in feinst gepulvertem Zustande unter gleichen Bedingungen wie oben mit Anilin schüttelt. Erst nach einigen Stunden zeigt die violette Farbe der Lösung einen leichten Stich ins Rote, nach zwei Tagen ist noch viel Violeochlorid zu erkennen und erst nach Ablauf einer Woche ist die Chloro-anilin-verbindung vollständig abgeschieden. — Geht man vom *cis-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid*, $[Co\,en_2(H_2O)Cl]Cl_2$[1]), aus, so vollendet sich die Umsetzung unter denselben Verhältnissen in 2—3 Tagen. Das auf letztere Art gewonnene Salz sah nach dem Umkrystallisieren etwas anders aus als gewöhnlich, es bildete blaurote rhombische Tafeln, die Analyse ergab aber die gleiche Zusammensetzung.

2. *Bromid*, $[Co\,en_2$ *Anilin* $Cl]\,Br_2 + {}^1/_2H_2O$. 2 g Chloro-anilin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid werden in 70 ccm kaltem Wasser aufgenommen und mit gepulvertem Bromkalium im Überschuß (4 Mol) versetzt. Das Bromid fällt sofort in rotvioletten sechsseitigen Prismen aus. Man wäscht zuerst mit 50-proc., dann mit gewöhnlichem Alkohol und schließlich mit Äther. Ausbeute annähernd 2 g. Zur Reinigung löst man es in Wasser und fällt es mit konz. Bromwasserstoffsäure wieder aus.

1,9331 g lufttr. Subst.: 0,0327 g Gewichtsverlust. — 0,2782 g Subst.: 0,0895 g $CoSO_4$. — 0,2960 g Subst.: 0,2343 g AgBr (k. g). — 0,2444 g getr. Subst.: 0,1980 g AgBr (k. g.) und 0,0741 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]Br_2 + {}^1/_2H_2O$ (476,6).

Ber.	H_2O 1,89	Co 12,38	Br 33,55
Gef.	„ 1,69	„ 12,24	„ 33,69.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]Br_2$ (467,6).

Ber.	Br (ion.) 34,19	Cl (kompl.) 7,58
Gef.	„ 34,48	„ 7,50.

Das Bromid ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Chlorid und sehr schwer löslich in verdünnten Bromwasserstoff- und Bromkaliumlösungen.

3. *Jodid*, $[Co\,en_2$ *Anilin* $Cl]J_2$. Darstellung wie beim Bromid. Es scheidet sich in dicken rotbraunen Prismen aus, die man alsbald absaugt, da bei längerem Stehen Zersetzungsprodukte sich beimischen. Da das Salz sich schon bei 40—45° zu zersetzen beginnt, muß die Umfällung in kalt gesättigter Lösung durch Zugabe von Jodkalium ausgeführt werden.

0,2435 g Subst.: 0,0672 g $CoSO_4$. — 0,2855 g Subst.: 0,2391 g AgJ (k. g.) und 0,0725 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]J_2$ (561,6).

Ber.	Co 10,50	J (ion.) 45,20	Cl (kompl.) 6,17
Gef.	„ 10,50	„ 44,89	„ 6,28.

Die Löslichkeit des Jodids ist noch geringer als die des Bromids.

4. *Chlorid-dithionat*, $[Co\,en_2$ *Anilin* $Cl]_2Cl_2(S_2O_6)$. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids durch Zugabe von gepulvertem Natriumdithionat. Violett-

[1]) A. Werner, A. 386, 123 (1912).

Digitized by Google

rosafarbene prismatische Nadeln, die in Wasser ähnlich schwer löslich sind wie das Jodid, aber nicht so zersetzlich wie dieses. Um es umzukrystallisieren, löst man es rasch in Wasser von 50° und läßt das Wasser im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Man erhält so lange prismatische Spieße.

0,1776 g Subst.: 0,0657 g $CoSO_4$. — 0,1110 g Subst.: 0,0748 g AgCl (h. g.). — 0,3205 g Subst.: 0,1808 g $BaSO_4$.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]_2Cl_2(S_2O_6)$ (846,5).

Ber.	Co 13,93	Cl (gesamt)	16,76	S	7,57
Gef.	„ 13,92	„	16,67	„	7,75.

5. *Nitrat*, [Co en_2 *Anilin* Cl]$(NO_3)_2$. Fügt man zu einer Lösung von 2 g des Chlorids in 50 ccm Wasser 4—5 Mol gepulvertes Natriumnitrat und schüttelt kräftig im geschlossenen Kolben (damit nicht durch Verdunsten des Wassers Randabscheidungen eintreten, wodurch ein Mitkrystallisieren vom *Chlorid-nitrat* ausgelöst werden kann), so bilden sich nur die derben, dunkelroten Kryställchen des normalen Nitrats. Man saugt nach $^1/_2$ Stunde ab und wäscht mit verdünnter Salpetersäure. Das Salz ist in Wasser und in konz. Salpetersäure leicht löslich und kann durch Vermischen beider Lösungen gut umgefällt werden, da es in verdünnter Salpetersäure sehr wenig löslich ist.

0,1454 g Subst.: 0,0516 g $CoSO_4$. — 0,0903 g Subst.: 0,0301 g AgCl (h. g.). — 0,1554 g Subst.: 31,15 ccm trockn. N (15°, 734 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl](NO_3)_2$ (431,7).

Ber.	Co 13,66	Cl (kompl.)	8,21	N	22,72
Gef.	„ 13,50	„	8,25	„	22,95.

6. *Chlorid-nitrat*, [Co en_2 *Anilin* Cl] $Cl(NO_3)$. Wird aus dem bei der Darstellung des normalen Nitrats erhaltenen Filtrat durch Zusatz der doppelten Menge absoluten Alkohols in violettrosafarbenen Nadeln ausgefällt. Es wird durch nochmaliges Umfällen seiner konzentrierten wäßrigen Lösung mit Alkohol gereinigt.

0,1789 g Subst.: 0,0675 g $CoSO_4$. — 0,1520 g Subst.: 0,1089 g AgCl (h. g.). — 0,0696 g Subst.: 12,9 ccm trockn. N (22°, 734 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_6H_7N)Cl]Cl(NO_3)$ (405,2).

Ber.	Co 14,55	Cl (gesamt)	17,50	N	20,75
Gef.	„ 14,35	„	17,72	„	20,71.

Verwendet man zur Herstellung der Nitrate konzentriertere Lösungen des Chlorids oder größere Mengen Salpeter, so krystallisieren beide Nitrate gemischt aus, doch verwandeln sich die Nadeln bei längerem Stehen unter der Mutterlauge allmählich in die derben Krystalle des normalen Nitrats. Nimmt man weniger Salpeter, so entsteht mehr Chlorid-nitrat.

7. *d-π-Bromcamphersulfonat.* Das durch Vermischen kalt gesättigter Lösungen von Chlorid und d-π-bromcamphersulfonsaurem Silber und Absaugen des Chlorsilber-niederschlags bereitete chlor- und silberfreie Filtrat scheidet auch bei vorsichtigstem Eindampfen zunächst bei 30°, dann über

Digitized by Google

Schwefelsäure im Exsiccator nur halbfeste braunviolette Aggregate aus, und schließlich erstarrt die ganze Masse zu harten Krusten, die auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Struktur erkennen lassen. Zersetzung, Geruch nach Anilin, tritt bei dieser vorsichtigen Arbeitsweise nicht auf.

B. Chloro-p-toluidin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. *Chlorid*, [Co en_2 *p-Toluidin* Cl] $Cl_2 + H_2O$. 14,5 g säurefreies *Praseochlorid* werden mit 25 ccm Wasser und einer Lösung von 5,5 g *p-Toluidin* (1 Mol) in 20 ccm Alkohol geschüttelt. Das Prasechlorid geht bald in Lösung, dann scheidet sich die Toluidin-verbindung ab und nach 1 Stunde ist die Flüssigkeit zum Krystallbrei erstarrt. Man läßt noch über Nacht stehen, saugt dann ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther. Ausbeute 18 g. Je 6 g davon werden mit 90 ccm Wasser von 40° ausgezogen, der ungelöste Rückstand in 60 ccm 33-proc. Salzsäure gelöst und beide Lösungen vermischt. Das Chlorid krystallisiert sogleich in prächtig schillernden braunroten Blättchen aus, doch erfordert die vollständige Abscheidung ziemlich lange Zeit. Wird bei höherer Temperatur umkrystallisiert oder bleiben die zuerst auskrystallisierten Blättchen (Präparat I) lange Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so gesellen sich ihnen violettrote Tafeln (Präparat II) bei, welche indessen die gleichen Analysenwerte geben. Beim Trocknen der rotbraunen Blättchen im Vakuum bei 80° geht die Farbe in Blaurot über.

Präparat I: 0,4438 g lufttr. Subst.: 0,0213 g Gewichtsverlust. — 0,2949 g Subst.: 0,1109 g $CoSO_4$. — 0,1881 g Subst.: 0,1353 g AgCl (k. g.) und 0,0623 g AgCl (h. g.). — 0,1007 g Subst.: 15,0 ccm trockn. N (17°, 736 mm).

Präparat II: 0,4425 g lufttr. Subst.: 0,0203 g Gewichtsverlust. — 0,3048 g Subst.: 0,2140 g AgCl (k. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Cl_2 + 1\,H_2O$ (410,7).

Ber. H_2O	4,39	Co	14,36	Cl (ion.)	17,27
Gef. „	I. 4,80, II. 4,59	„	14,30	„	I. 17,79, II. 17,37
	Ber. Cl (kompl.)	8,64		N	17,06
	Gef. „	8,19		„	16,98.

Auch hier gibt das getrocknete Salz schärfere Zahlen:

Präparat I: 0,4152 g getr. Subst.: 0,2994 g AgCl (k. g.) und 0,1505 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Cl_2$ (392,7).

Ber. Cl (ion.)	18,06	Cl (kompl.)	9,03
Gef. „	17,84	„	8,97.

Digitized by Google

Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist nur etwa halb so groß wie bei der Anilinverbindung, in verdünnter Salzsäure fast gleich Null. Wäßrige Lösungen fangen schon bei 60° an, deutlich nach Toluidin zu riechen. Ersetzt man im obigen Versuch das Praseochlorid durch *Violeochlorid*, so geht die Umsetzung (wie beim Anilin) wesentlich langsamer, es dauert einige Tage, bis unter dem Mikroskop keine Violeochlorid-krystalle mehr wahrnehmbar sind, sondern nur noch die braun- und violettroten der Toluidinverbindung.

2. *Bromid*, [Co en_2 *p-Toluidin* Cl]$Br_2 + 1H_2O$. Darstellung wie bei der Anilinverbindung beschrieben. Braunrote und viollettrote Blättchen, dunkler als das Chlorid und schwerer in Wasser löslich. Beim Verlust des einen Mols Wasser wird das Salz rosa.

0,7752 g lufttr. Subst.: 0,0294 g Gewichtsverlust. — 0,2445 g Subst.: 0,0752 g $CoSO_4$. — 0,4193 g Subst.: 0,3179 g AgBr (k. g.). — 0,2130 g getr. Subst.: 0,1663 g AgBr (k. g.) und 0,0630 g AgCl (h. g.). — 0,3731 g getr. Subst.: 0,1206 g $CoSO_4$.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Br_2 + 1H_2O$ (499,6).

Ber.	H_2O 3,61	Co 11,80	Br (ion.)	31,99
Gef.	„ 3,73	„ 11,70	„	32,26.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Br_2$ (481,6).

Ber.	Co 12,24	Br (ion.)	33,19	Cl (kompl.	7,36
Gef.	„ 12,30	„	33,23	„	7,32.

3. *Jodid*, [Co en_2 *p-Toluidin* Cl]J_2. Rotbraune sechsseitige Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich; beim Erwärmen mit Wasser tritt schon bei 35° Geruch nach Jod und Toluidin auf. Es läßt sich daher kaum umkrystallisieren.

0,1674 g Subst.: 0,0452 g $CoSO_4$. — 0,2216 g Subst.: 0,1823 g AgJ (k. g.) und 0,0537 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]J_2$ (575,6).

Ber.	Co 10,24	J (ion)	44,10	Cl (kompl.)	6,16
Gef.	„ 10,27	„	44,47	„	6,00.

4. *Dithionat*, [Co en_2 *p-Toluidin*] Cl] S_2O_6. Sehr feine, braunrosa gefärbte, wenig lösliche Nadeln.

0,2477 g Subst.: 0,0796 g $CoSO_4$. — 0,2517 g Subst.: 0,2427 g $BaSO_4$.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]S_2O_6$ (481,9).

Ber.	Co 12,24	S	13,31
Gef.	„ 12,22	„	13,24.

5. *Chlorid-nitrat*, [Co en_2 *p-Toluidin* Cl]Cl(NO_3). 2 g Chlorid werden in 40 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und mit 1 g Natriumnitrat versetzt. Über Nacht krystallisieren schöne sechsseitige, etwas

Digitized by Google

dichroitische violettrote Prismen. Die Löslichkeit steht zwischen der des Chlorids und des Bromids.

0,1846 g Subst.: 0,0670 g $CoSO_4$. — 0,1706 g Subst.: 0,0583 g AgCl (k. g.) und 0,0580 g AgCl (h. g.). — 0,2183 g Subst.: 39,8 ccm trockn. N (23°, 728 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Cl(NO_3)$ (419,2).

Ber.	Co 14,07	Cl (ion.)	8,46	Cl (kompl.)	8,46	N	20,05
Gef.	„ 13,81	„	8,45	„	8,41	„	20,14.

6. Das d-*π-Bromcampfersulfonat* wurde als eine undeutlich krystallinische Masse erhalten, deren wäßrige Lösungen sich selbst beim vorsichtigsten Einengen unter Toluidin-ausscheidung zersetzten.

C. Chloro-allylamin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. *Chlorid*, [Co en_2 *Allylamin* Cl] $Cl_2 + H_2O$. *Praseochlorid*, das mit dem doppelten Gewicht Wasser übergossen ist, geht auf Zusatz von 1 Mol *Allylamin* sehr rasch in Lösung und schon nach wenigen Minuten beginnt eine starke Krystallisation rhombischer violettroter Blättchen, so daß die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Löslichkeit des neu entstandenen Salzes ist ähnlich wie die der analogen Chloride, aber in Wasser und verdünnter Salzsäure etwas größer; die wäßrigen Lösungen lassen sich ohne merkliche Zersetzung kurze Zeit kochen. Bei der Abgabe des Krystallwassers bläht sich das Salz außerordentlich auf und zerfällt zu einem blaß violettrosa gefärbten Pulver. Das Rohprodukt ist stets durch Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salz[1]) verunreinigt und muß öfter umkrystallisiert werden.

0,5479 g lufttr. Subst.: 0,0247 g Gewichtsverlust. — 0,2743 g lufttr. Subst.: 0,2204 g AgCl (k. g.). — 0,1685 g getr. Subst.: 0,0768 g $CoSO_4$. — 0,1419 g getr. Subst.: 0,1207 g AgCl (k. g.) und 0,0571 g AgCl (h. g.). — 0,1659 g getr. Subst.: 30,85 ccm trockn. N (23°, 735 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl]Cl_2 + 1H_2O$ (360,6).

Ber.	H_2O 5,00	Cl (ion.)	19,66
Gef.	„ 4,51	„	19,88.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl]Cl_2$ (342,6).

Ber.	Co 17,21	Cl (ion.)	20,70	Cl (kompl.)	10,35	N	20,45
Gef.	„ 17,34	„	21,04	„	9,96	„	20,74.

Läßt man 2 Mol Allylamin auf Praseochlorid einwirken, so entsteht das gleiche Salz, aber in schlechterer Ausbeute. Auf *Violeochlorid* wirkt

[1]) A. Werner, B. 40, 272 (1907).

Digitized by Google

Allylamin in anderer Weise ein: 3 g staubfein zerriebenes Violeochlorid wurden mit 15 ccm Wasser und 0,6 g Allylamin bei 5—10° geschüttelt und die filtrierte Lösung nach 1 Stunde mit viel absolutem Alkohol gefällt; der Zusatz muß, um eine ölige Ausfällung zu vermeiden, in kleinen Anteilen erfolgen. Es krystallisierten 1,5 dunkelviolettrote Quadern, die ganz sicher nicht mit dem eben beschriebenen Salz identisch waren. Denn sie veränderten beim Trocknen weder Form noch Farbe, verloren auch dabei nur wenig an Gewicht (1,35 Proc.). Trotz ihres einheitlichen Aussehens stellten sie aber der Analyse zufolge ein Gemisch dar, und zwar vermutlich von etwa $^2/_3$ *wasserfreiem Chloro-allylamin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* mit $^1/_3$ *cis-Hydroxo-aquo-chlorid*, sie enthielten nämlich nach dem Trocknen nur 6,94 Proc. komplexes Chlor (statt ber. 10,35 Proc.) und etwas zu viel ionogenes (21,38 statt ber. 20,70 Proc.). Durch Umlösen konnte eine Reinigung nicht erzielt werden, sondern aus der bei 30° bereiteten wäßrigen Lösung fiel auf Zugabe von etwas konz. Salzsäure und Alkohol ein Gemisch von *Praseo-* und *Violeochlorid*. Da das *wasserfreie Chlorid* nur aus Violeochlorid erhalten wurde, dürfte in ihm die *cis-Verbindung* vorliegen, die aber offenbar viel zersetzlicher ist als das *trans*-Salz und sich daher wohl nur schwierig rein isolieren läßt. Als in einem anderen Falle der obige Versuch bei Zimmertemperatur vorgenommen und erst nach 24 Stunden unterbrochen wurde, entstand auf Zusatz von 15 ccm absolutem Alkohol ein hellrosafarbener Niederschlag, der Analyse zufolge wasserfreies *trans-Hydroxo aquo-chlorid* und nach weiteren 15 ccm Alkohol 1,3 g wasserhaltiges *cis-Hydroxo-aquo-chlorid* in carminroten Prismen. In diesem Falle war also alles Allylamin bereits wieder aus dem Komplex ausgetreten.

2. *Bromid*, [Co en_2 *Allylamin* Cl] Br_2. Blättchen, die etwas dunkler gefärbt und weniger löslich sind als die des Chlorids.

0,3066 g Subst.: 0,1087 g $CoSO_4$. — 0,2576 g Subst.: 0,2259 g AgBr (k. g.) und 0,0835 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl]Br_2$ (431,5).

Ber. Co	13,66	Br (ion.)	37,04	Cl (kompl.)	8,22
Gef. „	13,49	„	37,32	„	8,02.

3. *Jodid*, [Co en_2 *Allylamin* Cl] J_2. Dunkelviolettrote, zu dicken Drusen vereinigte Tafeln, die in reinem Wasser schwer, bei Gegenwart von Jodionen fast unlöslich sind.

0,3516 g Subst.: 0,1057 g $CoSO_4$. — 0,1987 g Subst.: 0,1763 g AgJ (k. g.) und 0,0554 g AgCl (h. g).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl]J_2$ (525,5).

Ber. Co	11,22	J (ion.)	48,30	Cl (kompl.)	6,75
Gef. „	11,43	„	47,96	„	6,90.

4. *Dithionat*, [Co en_2 *Allylamin* Cl] S_2O_6. Sehr kleine, violettrosa gefärbte, in Wasser fast unlösliche Kryställchen.

0,3017 g Subst.: 0,1082 g $CoSO_4$. — 0,2529 g Subst.: 0,0826 g AgCl (h. g.). — 0,1875 g Subst.: 0,2010 g $BaSO_4$.

Digitized by Google

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl]S_2O_6$ (431,8).

Ber. Co	13,66	Cl (kompl.)	8,21	S	14,85
Gef. „	13,64	„	8,08	„	14,72.

5. *Nitrat*, [Co en$_2$ *Allylamin* Cl] $(NO_3)_2$. Krystallisiert aus wäßrigen Lösungen des Chlorids auf Zusatz konz. Salpetersäure. Große sechsseitige Prismen, welche Dichroismus zwischen violettrot und grün zeigen.

0,1720 g Subst.: 0,0681 g $CoSO_4$. — 0,1525 g Subst.: 0,0535 g AgCl (h. g.). — 0,2085 g Subst.: 45,45 ccm trockn. N (17°, 734 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl](NO_3)_2$ (395,7).

Ber. Co	14,90	Cl (kompl.)	8,96	N	24,78
Gef. „	15,06	„	8,68	„	24,78.

6. *d-π-Bromcamphersulfonat*, [Co en$_2$ *Allylamin* Cl] $(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 2H_2O$. Das durch doppelte Umsetzung des Chlorids mit d-bromcampher-sulfonsaurem Silber leicht erhältliche Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Chlorid und krystallisiert in dichroitischen, violettroten bis grünlichen Prismen.

0,4885 g lufttr. Subst.: 0,0155 g Gewichtsverlust. — 0,1268 g getr. Subst.: 0,0217 g $CoSO_4$. — 0,1061 g getr. Subst.: 0,0176 g AgCl (h. g.). — 0,0865 g getr. Subst.: 6,0 ccm trockn. N (17°, 732 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 2H_2O$ (928,0).

Ber. H_2O 3,88 Gef. H_2O 3,54.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_7N)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ (892,0).

Ber. Co	6,61	Cl (kompl.)	3,98	N	7,85
Gef. „	6,51	„	4,10	„	7,86.

Zur Prüfung auf Spaltbarkeit wurde das Salz in drei Fraktionen zerlegt und diese sämtlich auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Die dunkelroten wäßrigen Lösungen sind nur für orangerotes Licht einigermaßen durchlässig; als Lichtquelle wurde eine Auerlampe benutzt. Die gefundenen Werte für [M] schwankten zwischen 490—520°; da mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden mußte, liegen die beobachteten Schwankungen vollkommen innerhalb der Ablesefehler. Die Vergleichswerte für d-bromcamphersulfonsaures Ammonium sind: $2[M]_D = 546°$, $2[M]_C = 408°$. Das Salz ist also nicht spaltbar.

D. Chloro-benzylamin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. *Chlorid*, [Co en$_2$ *Benzylamin* Cl] $Cl_2 + H_2O$ oder wasserfrei. 5,7 g *Praseochlorid* werden mit 13 ccm Wasser und 2,2 g *Benzylamin* (1 Mol) stark geschüttelt. Die Lösung wird sofort violettrot und scheidet bald einen dicken Krystallbrei aus; vorm Absaugen kühlt man mit Eis. Ausbeute 5 g violettrosa gefärbte flache Nadeln, die sich aus heißer Salzsäure umkrystallisieren lassen. Der Hauptsache nach besteht das so ge-

Digitized by Google

wonnene Salz aus einem *Monohydrat*, dem manchmal geringe Mengen eines wasserfreien Chlorids beigemischt sind, von dem es schwer völlig zu trennen ist.

0,8117 g lufttr. Subst.: 0,0372 g Gewichtsverlust. — 0,1457 g getr. Subst.: 0,0577 g $CoSO_4$. — 0,1650 g getr. Subst.: 0,1230 g AgCl (k. g.) und 0,0575 g AgCl (h. g.). — 0,1260 g getr. Subst.: 20,3 ccm trockn. N (24°, 733 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Cl_2 + 1H_2O$ (410,7).

Ber. H_2O 4,39 Gef. H_2O 4,58.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Cl_2$ (392,7).

Ber.	Co 15,02	Cl (ion.) 18,06		Cl (kompl.) 9,03		N 17,84	
Gef.	„ 15,06	„	18,44	„	8,62	„	17,86.

Die Löslichkeit in Wasser entspricht etwa der des Chloroanilinchlorids, in konz. Salzsäure ist sie recht groß. Die rein wäßrige Lösung ist unbeständig und riecht schon bei Zimmertemperatur deutlich nach Benzylamin, viel beständiger sind Lösungen in Salzsäure und verdünntem Alkohol. Die Löslichkeit ist selbst in 70-proc. Alkohol noch ziemlich erheblich; derartige Lösungen können ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden.

Erwärmt man 1 g des wasserhaltigen Salzes mit 12 ccm 60-proc. Alkohol im Wasserbade rasch zum Sieden, erhält 10 Sekunden bei dieser Temperatur und bringt die filtrierte Lösung sofort in ein Kältegemisch, so krystallisiert meist ein wasserfreies Salz in prächtig perlmutterglänzenden rosafarbenen Blättchen aus. Die Darstellung gelingt sicher, wenn die noch warme Lösung mit wasserfreiem Chlorid geimpft wird. Ausbeute 0,8 g. Das lufttrockne Salz erleidet beim Trocknen im Vakuum bei 80° keinen Gewichtsverlust.

0,1560 g Subst.: 0,0613 g $CoSO_4$. — 0,1932 g Subst.: 0,1424 g AgCl (k. g.) und 0,0691 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Cl_2$ (392,7).

Ber.	Co 15,02	Cl (ion.) 18,06		Cl (kompl.) 9,03	
Gef.	„ 14,95	„	18,23	„	8,85.

Bei weiterem Umkrystallisieren des wasserfreien Salzes aus heißem, verdünntem Alkohol wird dasselbe immer wieder zurück gewonnen. Aus heißem Wasser dagegen, dem zur Vermeidung von Zersetzung etwas Benzylamin zugefügt ist, krystallisiert fast stets wieder das wasserhaltige Chlorid aus.

Digitized by Google

Aus *Violeochlorid* (3 g) konnte nach 6stündigem Schütteln mit 1 Mol Benzylamin und 20 ccm Wasser durch allmähliche Zugabe von 50 ccm absolutem Alkohol nur wasserfreies (also *trans*-) *Hydroxo-aquo-chlorid* (1,5 g) isoliert werden; ein Teil des Violeochlorids war dabei unverändert geblieben.

2. *Bromid*, [Co en_2 *Benzylamin* Cl] $Br_2 + {}^1/_2 H_2O$. Fällt aus kalt gesättigten Lösungen des Chlorids auf Zusatz von Bromkalium als lilafarbener fein krystallinischer Niederschlag aus; die überstehende Flüssigkeit entfärbt sich fast. In reinem Wasser ist es nur wenig schwerer löslich als das Chlorid und krystallisiert aus wäßriger Lösung auf Zusatz von wenig konz. Bromwasserstoffsäure sehr gut aus.

0,9020 g lufttr. Subst.: 0,0153 g Gewichtsverlust. — 0,1833 g getr. Subst.: 0,0594 g $CoSO_4$. — 0,1471 g getr. Subst.: 0,1135 g AgBr (k. g.) und 0,0441 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Br_2 + {}^1/_2 H_2O$ (490,6).

Ber. H_2O 1,84 Gef. H_2O 1,70.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]Br_2$ (481,6).

Ber.	Co 12,24	Br (ion.) 33,19		Cl (kompl.)	7,36
Gef.	„ 12,33	„ 32,84		„	7,42.

3. *Jodid*, [Co en_2 *Benzylamin* Cl] J_2. Braunrote sechseckige Tafeln, in warmem Wasser ziemlich schwer, bei Gegenwart von Jodionen sehr wenig löslich.

0,1723 g Subst.: 0,0461 g $CoSO_4$. — 0,1396 g Subst.: 0,1130 g AgJ (k. g.) und 0,0360 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]J_2$ (575,6).

Ber.	Co 10,24	J (ion.) 44,10		Cl (kompl.)	6,16
Gef.	„ 10,18	„ 43,75		„	6,38.

4. *Chlorid-dithionat*, [Co en_2 *Benzylamin* $Cl]_2Cl_2(S_2O_6)$. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Natriumdithionat. In Wasser schwer lösliche himbeerrote Nädelchen.

0,1613 g Subst.: 0,0560 g $CoSO_4$. — 0,1868 g Subst.: 0,0614 g AgCl (k. g.) und 0,0636 g AgCl (h. g.). — 0,2400 g Subst.: 0,1315 g $BaSO_4$.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl]_2Cl_2(S_2O_6)$ (874,5).

Ber.	Co 13,49	Cl (ion.) 8,11		Cl (kompl.)	8,11	S	7,33
Gef.	„ 13,21	„ 8,13		„	8,42	„	7,52.

5. *Nitrat*, [Co en_2 *Benzylamin* $Cl](NO_3)_2$. Ist in Wasser weniger löslich als das Chlorid. Die bei 50—60° bereitete wäßrige Lösung des Nitrats scheidet auf Zusatz von ${}^1/_3$ Volumen konzentrierter Salpetersäure das Salz in schillernden, rosafarbenen Blättchen wieder ab.

0,1499 g Subst.: 0,0518 g $CoSO_4$. — 0,2002 g Subst.: 39,2 ccm trockn. N (18°, 734 mm). — 0,1783 g Subst.: 0,0560 g AgCl (h. g.).

Digitized by Google

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl](NO_3)_2$ (445,8).

Ber. Co	13,23	Cl (kompl.)	7,96	N	22,00
Gef. „	13,14	„	7,77	„	22,18.

6. *d-π-Bromcamphersulfonat*, [Co en$_2$ *Benzylamin* Cl] $(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. Eine bei Zimmertemperatur bereitete wäßrige Lösung von 4,1 g wasserhaltigem oder 3,9 g wasserfreiem Chlorid wird mit einer Lösung von 6,55 g (2 Mol) d-bromcamphersulfonsaurem Ammonium in 50 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich sofort ein rotes Öl aus, das beim Reiben mit dem Glasstabe in einigen Stunden zu undeutlichen sehr feinen Nadeln erstarrt. Die Menge des sehr voluminösen Niederschlags vermehrt sich beim Stehen noch bedeutend. Nach 1—2 Tagen saugt man ab, wäscht mit viel Wasser, dann mit absolutem Alkohol und mit Äther. Ausbeute 8,5 g. Das Salz schmilzt bei 183—185° unter Zersetzung, löst sich in Wasser schwer, in 70-proc. Alkohol sehr leicht und etwas selbst noch in absolutem Alkohol. Das Rohprodukt wird etwa in der 12-fachen Menge 65-proc. Alkohol von 70—80° aufgenommen und die filtrierte dunkelrote Lösung im Exsiccator eingeengt. Man erhält gewöhnlich in der Hauptsache rosafarbene Nadeln, die teils zu halbkugeligen, warzenförmigen Aggregaten angeordnet, teils einzeln krystallisiert sind; zwischen diesen beiden Abscheidungsformen besteht weder in der Zusammensetzung noch im Drehungsvermögen ein Unterschied. Aus zahlreichen, mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Drehwertsbestimmungen ergab sich für sie als mittlerer Wert von $[M]_{Orange}$ etwa + 520°. Sie stellen das *d-Bromcamphersulfonat der nicht spaltbaren trans-Form* vor, das komplexe Ion ist hier optisch inaktiv (s. u.). Daneben bilden sich in geringer Menge dunkelrote Büschel langer schöner Nadeln, die in trocknem Zustande allerdings auch hellrosa Farbe besitzen, aber eine niedrigere Drehung, $[M]_{Orange} = + 365°$, zeigen. Beim Einengen zur Trockne hinterbleibt schließlich ein dunkles Öl, das nach mehreren Tagen zu derben, körnigen, tiefroten Krystallen erstarrt; ihr Drehungsvermögen ist wesentlich höher, $[M]_{Orange} = + 680°$. Die beiden letzteren Produkte sind offenbar das *l-*, bzw. *d-cis-Chloro-benzylamin-diäthylendiamin-kobalti-d-π-bromcamphersulfonat*; das Drehungsvermögen des komplexen Ions berechnet sich nach Abzug des Wertes für die beiden d-Bromcamphersulfonat-ionen zu ungefähr —, bzw. +160°. Oft ist mehrmaliges Umkrystallisieren erforderlich, bis die einzelnen Isomeren so deutlich krystallisieren, daß sie durch Auslesen getrennt werden können. Zur Isolierung der körnigen Krystalle kann man das Gemisch mit absolutem Alkohol aufschwemmen und die suspendierten leichten Nadeln rasch abgießen.

Merkwürdigerweise blieb manchmal die Lösung sowohl des wasserhaltigen als auch des wasserfreien Chlorids beim Zusammengeben mit dem bromcamphersulfonsaurem Ammonium in den oben angegebenen Konzentrationen ganz klar und erst nach mehrtägigem Stehen krystallisierten rote Nadeln in einer Menge aus, die nur $^1/_3$ der gewöhnlichen Ausbeute betrug. Sie lieferten beim Umkrystallisieren einheitlich die Nadeln der Linkskomponente. Die Mutterlauge hinterließ beim Einengen neben Ammoniumchlorid und wenig *trans*-Salz ein dunkelrotes Öl, das allerdings nicht zum

Digitized by Google

Erstarren zu bringen war, aber mit größter Wahrscheinlichkeit die d-Form vorstellte.

Das lufttrockne *trans*-Salz erlitt beim Trocknen im Vakuum bei 80° einen Gewichtsverlust von 0,4—0,7 Proc., was $^1/_4$ Mol Wasser entspricht (ber. 0,48 Proc.); das *l-cis*-Salz enthält 1 Mol Wasser.

trans-Salz: 0,2549 g getr. Subst.: 0,0414 g $CoSO_4$. — 0,3227 g getr. Subst.: 0,0490 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ (942,0) Ber. Co 6,26 Cl (kompl.) 3,76
Gef. „ 6,18 „ 3,76.

l-cis-Salz: 0,1761 g lufttr. Subst.: 0,0032 g Gewichtsverlust. — 0,1424 g lufttr. Subst.: 0,0206 g AgCl (h. g).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_7H_9N)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + H_2O$ (960,0)
Ber. H_2O 1,88 Cl (kompl.) 3,69
Gef. „ 1,82 „ 3,58.

Auf die Wiedergabe der zahlreichen polarimetrischen Bestimmungen sei der Kürze wegen verzichtet. Da der geringen Lichtdurchlässigkeit wegen mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden mußte, waren die abgelesenen Werte recht klein: In $^1/_{300}$-molaren Lösungen war bei Verwendung von 2 dcm-Röhren α durchschnittlich für das *trans*-Salz + 0,35°, für das *l-cis*-Salz + 0,24°, für das *d-cis*-Salz + 0,45°. Beleuchtung mit Auerlicht. Die Lösungen sind nur in einem schmalen Gebiet, zwischen Rot und Gelb durchlässig; in Bereich dieser Wellenlängen zeigt d-bromcamphersulfonsaures Ammonium bei gleicher Konzentration etwa den für das *trans*-Salz gefundenen Wert von α. Der Kleinheit der abgelesenen Winkel wegen sind die oben gegebenen Werte für [M] nur als Näherungswerte zu betrachten.

E. Chloro-äthylamin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. *Chlorid*, [Co en$_2$ *Äthylamin* Cl]$Cl_2 + H_2O$. 5,7 g säurefreies *Praseochlorid* werden mit 5 ccm 20-proc. wäßriger *Äthylamin*lösung übergossen. Unter starker Erwärmung entsteht sofort eine dunkelrote Lösung, die bald rhombische Tafeln auszuscheiden beginnt. Man stellt kurze Zeit in eine Kältemischung und wäscht mit verdünnter Salzsäure aus. Es hinterbleiben glänzende, unter dem Mikroskop vollkommen einheitliche tief rubinrote Krystalle, die aber nach dem Hinwegwaschen der Mutterlauge mit Alkohol und Äther nur mehr blaß violettrot erscheinen. Ausbeute 4,5 g. Sehr leicht löslich in Wasser und konz. Salzsäure, weniger in verdünnter. Die wäßrige Lösung ist auch beim Kochen beständig. Selbst verdünnte Kalilauge treibt Äthylamin erst beim Erwärmen aus, die violettrote Farbe der Lösung aber schlägt auf Zusatz von

Digitized by Google

Kalilauge sofort auch gelbrot um, vielleicht infolge Bildung eines *Hydroxo-äthylamin-diäthylendiamin-kobalti-chlorids*. Im Trockenapparat wird das Salz unter Abgabe des Krystallwassers ziegelrot.

1,1766 g lufttr. Subst.: 0,0619 g Gewichtsverlust. — 0,3461 g getr. Subst.: 0,1630 g $CoSO_4$. — 0,2232 g getr. Subst.: 0,1951 g AgCl (k. g.) und 0,0964 g AgCl (h. g.). — 0,1523 g Subst.: 28,75 ccm trockn. N (21°, 738 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_7N)Cl]Cl_2 + 1\,H_2O$ (348,7). Ber. H_2O 5,17 Gef. H_2O 5,26.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_7N)Cl]Cl_2$ (330,7)

Ber.	Co 17,84	Cl (ion.) 21,45		Cl (kompl.) 10,72		N 21,19	
Gef.	„ 17,91	„	21,62	„	10,68	„	21,28.

Beim Schütteln von *Violeochlorid* mit überschüssiger wäßriger Äthylaminlösung ging alles Violeochlorid binnen weniger Stunden mit roter Farbe in Lösung. Nach 24 Stunden wurde durch absoluten Alkohol eine rosa gefärbte Fällung erzeugt, die kein Äthylamin enthielt, sondern beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure und Alkohol *Diaquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* in braunroten Krystallen, die durch Analyse identifiziert wurden, lieferte. Offenbar war ursprünglich, wie bei der Einwirkung von Benzylamin auf Violeochlorid, *Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* entstanden.

2. *Jodid*, [Co en_2 *Äthylamin* Cl]J_2. In Wasser etwas schwerer löslich als das Chlorid, aber auch bei Gegenwart von Jodkalium noch nicht unbeträchtlich löslich.

0,2821 g Subst.: 0.0854 g $CoSO_4$. — 0,2649 g Subst.: 0,2410 g AgJ (k. g.) und 0,0755 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_7N)Cl]J_2$ (513,6)

Ber.	Co 11,48	J (ion.) 49,43		Cl (kompl.) 6,90	
Gef.	„ 11,52	„	49,18	„	7,05.

F. Einwirkung sekundärer aliphatischer Amine auf Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid.

1. *Versuche mit Diäthylamin*: 2,8 g *Praseochlorid* werden in einer von außen durch Eiswasser gekühlten Glasschale mit einer Lösung von 0,8 g *Diäthylamin* in 3 g fein gestoßenem Eis verrieben. Dabei tritt nur teilweise Lösung ein; die Farbe geht allmählich von grün in blaugrau über. Nach 5 Minuten ist alles Praseochlorid verschwunden. Der ausgeschiedene dicke Krystallbrei wird abgesaugt, mit 10 ccm 70-proc. Alkohol, schließlich mit gewöhnlichem Alkohol und Äther gewaschen.

Digitized by Google

Die lufttrocknen Krystalle sind taubengrau und sehen unter dem Mikroskop einheitlich aus. Ausbeute 2 g. Sie enthalten 1 Mol Krystallwasser.

0,7004 g lufttr. Subst.: 0,0454 g Gewichtsverlust. — 0,2108 g Subst.: 0,1098 g AgCl (k. g.) und 0,1020 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(OH)Cl]Cl + 1H_2O$ (285,2)

Ber. H_2O	6,32	Cl (ion.)	12,44	Cl (kompl.)	12,44
Gef. „	6,48	„	13,19	„	11,97.

Das Salz ist *Chloro-hydroxo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* und zwar, wie aus den nachfolgenden Umsetzungen hervorgeht, die *trans*-Form. Es löst sich in Wasser äußerst leicht mit carminroter, in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe. Beim Trocknen im Vakuum bei 80° gibt es nicht nur das Krystallwasser ab, sondern es erfolgt gleichzeitig eine teilweise Verschiebung des Chlors aus der inneren in die äußere Sphäre, vermutlich unter Umwandlung in *Hydroxo-aquo-chlorid*; das getrocknete Salz gab folgende Analysenwerte:

0,2680 g Subst.: 0,1644 g AgCl (k. g) und 0,1317 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(OH)Cl]Cl$ (267,2)	Ber. Cl (ion.)	13,33	Cl (kompl.)	13,33
	Gef. „	15,17	„	12,44

Das getrocknete Salz ist hell perlgrau mit einem Stich ins Grüne. — Läßt man Diäthylamin bei gewöhnlicher Temperatur ohne Kühlung auf Praseochlorid einwirken, so erhält man meist vorübergehend eine klare dunkelviolette Lösung, die dann plötzlich unter starker Erwärmung zu einem taubengrauen Krystallbrei erstarrt. Die so gewonnenen, sehr undeutlichen Kryställchen weisen aber ein noch ungünstigeres Verhältnis von ionogen zu komplex gebundenen Chlor auf, sie enthalten offenbar schon eine stärkere Verunreinigung durch Hydroxo-aquo-chlorid. Auch der Gewichtsverlust beim Trocknen war stets wesentlich niedriger.

Löst man das *Chloro-hydroxo-chlorid* in möglichst wenig 15-proc. Salzsäure und versetzt dann mit Alkohol und Äther, so scheidet sich ein Öl ab, das beim Reiben und Kühlen zu undeutlichen Nadeln erstarrt. Aus dem Filtrat davon krystallisiert bei längerem Stehen ein Gemisch von Praseo- und Violeochlorid aus. Das Hauptprodukt besitzt nach dem Waschen mit Alkohol und Äther eine schmutzig-graugrüne Farbe; der Analyse zufolge ist es *Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* mit 1 Mol Krystallwasser:

0,1871 g lufttr. Subst.: 0,0904 g $CoSO_4$. — 0,4766 g Subst.: 0,4034 g AgCl (k. g.) und 0,2400 g AgCl (h. g.).

Digitized by Google

$[Co(C_2H_8N_2)_2(H_2O)Cl]Cl_2 + 1\,H_2O$ (321,7)

Ber. Co	18,34	Cl (ion.)	22,05	Cl (kompl.)	11,03
Gef. „	18,38	„	20,94	„	12,46.

Von A. Werner[1]) ist nur ein rotviolettes Chloro-aquo-chlorid ohne Krystallwasser beschrieben, das der *cis*-Reihe zugehört; in unserem graugrünen, krystallwasserhaltigem Salz liegt offenbar die von Werner vergeblich gesuchte *trans*-Verbindung vor. Das Verhältnis von ionogenem zu komplexem Chlor stimmt nicht scharf, wohl weil dem Salz ein wenig Praseochlorid von vornherein beigemischt ist. Beim Trocknen[2]) im Vakuum bei 80° wird die Substanz nur *sehr langsam* gewichtskonstant, ändert dabei ihre Farbe in grünblau und der Verlust entspricht nahezu 2 Mol Wasser (gef. 9,62 und 10,05 Proc. anstatt für 2 Mol Wasser ber. 11,20 Proc.). Es wird also auch das im Komplex gebundene Wasser mit abgegeben; die dadurch frei werdende Koordinationsstelle wird teilweise durch Chlor ersetzt, es verschiebt sich somit das Verhältnis von ionogenem zu komplexem Chlor zugunsten des letzteren:

0,1478 g Subst.: 0,0783 g $CoSO_4$. — 0,2242 g Subst.: 0,1882 g AgCl k. g.) und 0,1435 g AgCl (h. g.). — 0,2121 g Subst.: 0,1706 g AgCl (k. g.) und 0,1460 g AgCl (h. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2Cl]Cl_2$ (285,7)

Ber. Co	20,65	Cl (ion.)	24,84	Cl (kompl.)	12,42
Gef. „	20,15	„	20,77, 19,90	„	15,83, 17,03.

Die etwas zu niedrigen Zahlen für Gesamtchlor und Kobalt rühren offenbar daher, daß bei dem Trocknen, wie ja auch die Wasserbestimmungen zeigen, nicht alles komplex gebundene Wasser abgegeben wird. Im übrigen stimmen die Werte auf *Praseochlorid*; letzteres liegt aber nicht vor, wenigstens nicht rein, denn im Praseochlorid läßt sich, wie wir uns überzeugten, das Verhältnis von komplexen zu ionogenem Chlor ganz scharf wie 2 : 1 bestimmen. Es kann demnach nur ein Gemisch von Praseochlorid mit einem anderen Chlorid vorliegen, in dem 2 Chloratome noch in zweiter Sphäre stehen und das aus dem Chloro-aquo-chlorid durch bloßen Wasserverlust ohne Einwandern eines Chloratoms in den Komplex entstanden sein muß, in dem also nur 5 Koordinationsstellen des Kobalts besetzt sind.

In rein wäßriger Lösung geht das *Chloro-hydroxo-chlorid* in *Aquo-hydroxo-salz* über, wie dies A. Werner[3]) bereits für das *cis-Bromo-hydroxo-bromid* nachgewiesen hat: 3 g Chloro-hydroxo-chlorid wurden in 15 ccm Wasser gelöst, schwach erwärmt und 3 g Kaliumbromid zugesetzt. Das *Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-bromid* fiel sofort als roter Niederschlag aus, wurde mit wenig Wasser gewaschen und aus warmem Wasser unter Zugabe von Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g. Das lufttrockne Salz erlitt beim Trocknen im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

---

[1]) A. **386**, 123 (1912).
[2]) Vgl. A. Werner und G. Tschernoff, B. **45**, 3297 (1912).
[3]) A. **386**, 131 (1912).

Digitized by Google

0,2164 g Subst.: 0,2184 g AgBr (k. g.).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(H_2O)(OH)]Br_2$ (374,0). Ber. Br 42,74 Gef. Br 42,95.

Da das lufttrockne Salz sich als wasserfrei erwies, lag die *trans*-Verbindung vor.[1])

Fällt man die durch Auflösen des *Chloro-hydroxo-chlorids* in warmem Wasser bereitete Lösung nicht wie oben mit Bromkalium, sondern mit absolutem Alkohol und krystallisiert das abgeschiedene Salz (*Hydroxo-aquo-chlorid*) aus verdünnter Salzsäure um, so entstehen kurze rote, sechsseitige Prismen von *Diaquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid*[2]), die 2 Mol Krystallwasser enthalten, beim Trocknen im Vakuum bei 80° aber nicht nur diese, sondern auch das komplex gebundene Wasser fast vollständig abgegeben:

0,7263 g lufttr. Subst.: 0,1419 g Gewichtsverlust.

$[Co(C_2H_8N_2)(H_2O)_2]Cl_3 + 2H_2O$ (357,6) Ber. $4H_2O$ 20,15 Gef. H_2O 19,54.

Das getrocknete Präparat sieht grauviolett aus; wie früher beim Chloro-aquo-chlorid beschrieben, ist auch hier nur ein Teil der aus dem Komplex austretenden Wassermolekeln durch Chloratome ersetzt worden und das gleiche Gemisch entstanden wie dort:

0,1638 g Subst.: 0,0874 g $CoSO_4$. — 0,2234 g Subst.: 0,1847 g AgCl (k. g.) und 0,1460 g AgCl (h. g.) — 0,0783 g Subst.: 13,7 ccm trockn. N (22°, 741 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)Cl]Cl_2$ (285,7)

Ber.	Co 20,65	Cl (ion.)	24,84	Cl (kompl.)	12,42	N	19,63
Gef.	„ 20,30	„	20,45	„	16,17	„	19,74.

2. *Versuche mit Methyl-benzyl-amin.*

Das genannte Amin ist leicht erhältlich nach dem Verfahren von W. Boeddinghaus[3]), das wie folgt vereinfacht wurde: *Methyl-benzyl-anilin* wird in Mengen von je 20 g in konzentriert salzsaurer Lösung (90 ccm) mit Natriumnitrit-Lösung unter starker Kühlung nitrosiert und nach 2-stündigem Stehen in dem Kältegemisch die tief braunrote Flüssigkeit in überschüssige Sodalösung gegossen. Das *Nitroso-methyl-benzyl-anilin* fällt als harzige Masse aus, die bald stahlblau krystallinisch erstarrt. Durch Ausäthern der Sodalösung kann man noch eine kleine Menge Nitrosoverbindung gewinnen. Zur Spaltung werden je 30 g des Rohprodukts mit 350 ccm 5-proc. Natronlauge $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht; bei längerem Kochen erleidet man starke Verluste durch Bildung von Benzaldehyd. Das Amin wird dann mit Dampf überdestilliert, in Salzsäure aufgefangen, der Benzaldehyd durch Einengen abgetrieben, die Base in Freiheit gesetzt und destilliert. Ausbeute 10 g vom Siedep. 184°.

---

[1]) B. 40, 285 (1907).

[2]) Über den Wassergehalt der *Diaquo-chloride* und ihr Verhalten beim Erhitzen vgl. man A. Werner, B. 40, 262 (1907).

[3]) A. 263, 311 (1891).

Digitized by Google

5,6 g *Praseochlorid* werden mit 6 ccm Wasser und 2,6 g *Methyl-benzyl-amin* 3 Stunden geschüttelt. In der roten Flüssigkeit bildet sich bald, wie bei der Verwendung von Diäthylamin, der taubengraue Niederschlag von *Chloro-hydroxo-chlorid*; seine Menge (2,5 g) wird durch Zusatz von absolutem Alkohol wesentlich vermehrt. Das Salz verhält sich gegen Wasser und Salzsäure wie oben unter 1. beschrieben. Spielt sich die Einwirkung des Amins bei 50° ab, so wird das Chloro-hydroxochlorid gleich in *Hydroxo-aquo-chlorid* weiter verwandelt.

3. *Einwirkung von N,N'-Dimethyl-äthylendiamin.* Bei Zugabe der berechneten Menge *N,N'-Dimethyl-äthylendiamin* zur konzentrierten wäßrigen Lösung des *Praseochlorids* erfolgt sofort Farbumschlag nach carminrot. Durch absoluten Alkohol werden aus dieser Lösung orangegelbe prismatische Nadeln abgeschieden, doch enthalten die Nadeln kein Dimethyl-äthylendiamin im Komplex, wie erwartet war, sondern sind, wie zahlreiche Analysen erwiesen, das gewöhnliche *Triäthylendiamin-kobalti-chlorid*, $[Co\ en_3]Cl_3 + 3H_2O$. Der Wassergehalt der lufttrocknen Substanz wurde allerdings immer um 1 Proc. zu hoch gefunden, die Chlor- und Kobaltanalysen des entwässerten Salzes aber stimmten scharf auf die angegebene Formel.

G. Einwirkung sekundärer aromatischer Amine.

Versuche mit Monomethyl-anilin. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Methylanilins empfiehlt es sich, die Einwirkung bei Gegenwart von etwas Methylalkohol vor sich gehen zu lassen: 2 g *Praseochlorid* werden in einem Gemisch von 4 ccm Wasser und 2 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 1 g *Methylanilin* geschüttelt. Alles Dichlorosalz löst sich alsbald zu einer carminroten Flüssigkeit. Nach einigen Stunden hat sich ein schmutzig violetter Niederschlag in nicht unerheblicher Menge gebildet. Eine Probe des Filtrats davon gibt mit Bromkalium einen starken Niederschlag von Praseobromid, ein Beweis, daß noch viel Ausgangsmaterial unverändert geblieben ist, doch treten daneben auch bereits orangefarbene Prismen von *Triäthylendiamin-kobalti-bromid* auf, die ihre Bildung einer weitgehenden Zersetzung verdanken. Der nach Herauswaschen des Monomethyl-anilins mit Alkohol rötlichviolette Niederschlag *enthält kein Methylanilin* in chemischer Bindung, ist aber nicht

Digitized by Google

einheitlich. Seine Gesamtmenge wird erst mit 10 ccm Wasser, dann mit 3 ccm konz. Salzsäure von Zimmertemperatur ausgezogen; dabei bleibt etwa die Hälfte ungelöst, es ist reines *Violeochlorid.* Die vereinigten Auszüge werden mit 6—7 ccm absolutem Alkohol versetzt. Zunächst fällt noch etwas Violeochlorid, aus dem Filtrat davon scheiden sich allmählich rosafarbene flache obeliskenförmige Krystalle ab. Man beobachtet von Zeit zu Zeit Proben unter dem Mikroskop und filtriert öfter auch kleine Mengen ab, da früher oder später unentwirrbare Krystallgemische auftreten. Manchmal ist auch schon die erste Ausscheidung uneinheitlich. Versuche, durch erneutes Umkrystallisieren oder Überführen in ein Bromid oder Nitrat eine weitere Reinigung zu erzielen, mißlangen. Möglicherweise sind auch schon die obeliskenförmigen Krystalle nicht das primäre Einwirkungsprodukt des Methylanilins auf Praseochlorid, da ihre Löslichkeit geringer ist als die des Rohprodukts. Der Wassergehalt einer Reihe verschiedener Präparate schwankte zwischen 1 und 4 Proc., dagegen lieferte die im Vakuum bei 80° getrocknete wasserfreie Substanz befriedigend übereinstimmende Analysenwerte.

0,1777 g Subst.: 0,0846 g $CoSO_4$. — 0,1032 g Subst.: 0,0919 AgCl (k. g.) und 0,0460 g AgCl (h. g.). — 0,0938 g Subst.: 0,0630 g CO_2 und 0,0614 g H_2O. — 0,0616 g Subst.: 11,95 ccm trockn. N (22°, 728 mm).

$[Co_2(C_2H_8N_2)_5Cl_2]Cl_4 + H_2O$ (849,0)

Ber.	Co	18,17	Cl (ion.)	21,85	Cl (kompl.)	10,92	C	18,49	H	6,52	N 21,58
Gef.	„	18,11	„	22,02	„	11,03	„	18,32	„	7,32	„ 21,50.

Wie die Berechnung zeigt, stimmen die Werte (mit Ausnahme der Wasserstoffbestimmung) recht gut auf einen zweikernigen Komplex. — Durch Verlängerung der Versuchsdauer kann schließlich alles Praseochlorid umgesetzt werden, doch vermehrt man damit nur die Menge des Violeochlorids und des Triäthylendiamin-kobalti-salzes. Verwendet man statt freien Monomethyl-anilins dessen Chlorhydrat, so entsteht fast nur Violeochlorid. Dagegen wird die gewünschte Umsetzung sehr durch einen Zusatz einiger Tropfen *Diäthylamin* begünstigt: 5 g Praseochlorid werden mit 5 ccm Methylalkohol aufgeschlemmt und ein Gemisch von 5 g Monomethylanilin und 10 Tropfen Diäthylamin zugefügt. Nach 6—7 stündigem Schütteln wird die fast rein rosa gefärbte Krystallmasse (4 g) abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Nach dem Ausziehen mit Wasser und Salzsäure hinterbleibt nur ein geringer Rückstand von Violeochlorid. Die Ausbeute an dem gereinigten, unter dem Mikroskop einheitlich aussehenden Salz beträgt hier 2,5 g.

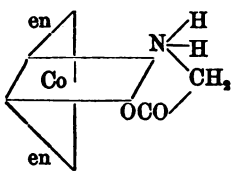
Digitized by Google

IV. Über Glykokoll- und Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-salze.

von *Jakob Meisenheimer*, *Luise Angermann* und *Hermann Holsten*.

A. Aliphatische Aminosäuren sind durch große Neigung zur Komplexsalzbildung ausgezeichnet, am bekanntesten sind ihre komplexen Kupfersalze, die durch Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit hervorragen. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß — im Gegensatz zu den *einfachen sekundären Aminen* — auch noch *Aminosäuren mit sekundärer Aminogruppe* wie das *Sarkosin* $CH_2(NHCH_3)COOH$, in der Fähigkeit, mit dem Kupfer Komplexverbindungen einzugehen, kaum eine Abschwächung zeigen. Diese Tatsache ermutigte uns, nach den mit andern sekundären Aminen erlittenen Mißerfolgen unser Heil noch mit dem Methylglykokoll zu versuchen, und in diesem Falle war der Versuch von Erfolg gekrönt.

Glykokoll-abkömmlinge, die den in der Einleitung zu diesen Abhandlungen aufgestellten Forderungen entsprechen, sind die von A. Werner[1]) dargestellten *Dioxalo-glykokoll-chromiate*, $[Cr(C_2O_4)_2(CO_2CH_2NH_2)]Me_2$. Von einer eingehenden Untersuchung dieser Salzreihe haben wir indessen zunächst Abstand genommen, weil die bisher dargestellten Vertreter (Kalium- und Barymsalz) nicht gut krystallisieren und wir dasselbe von den Sarkosin-derivaten befürchteten. Man erhält nun, wie wir fanden, einen dem zuletzt erwähnten vollkommen analog gebauten Komplex, wenn man Glykokoll mit Dichloro-diäthylendiamin kobalti-chlorid zur Reaktion bringt. Das so gewonnene *Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-chlorid*, $[Co\,en_2(CO_2CH_2NH_2)]Cl_2$, krystallisiert recht gut, noch viel besser aber das daraus dargestellte *d-π-Bromcamphersulfonat*. Der Komplex (vgl. die nachstehende Formel) enthält ein *asymmetrisches Kobaltatom*. Dem-



entsprechend gelang ohne Schwierigkeit die Spaltung; das *l-Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-d-π-bromcamphersulfonat* ist wesentlich schwerer löslich als die d-Komponente und wird

[1]) A. **406**, 327 (1914).

Digitized by Google

durch wenige Krystallisationen rein erhalten. Das molekulare Drehungsvermögen des Komplexes ist recht hoch; für die Salze mit inaktivem Säureion ergab sich $[M]_C = -542^0$.

B. In ähnlicher Weise *wie Glykokoll läßt sich auch Sarkosin in den Diäthylendiamin-kobalti-komplex* einführen. Allerdings macht sich auch hier die geringere Neigung der sekundären Amine zur Komplexbildung bemerkbar. Schon der Ersatz der beiden Chloratome im Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid durch Glykokoll geht nicht so ganz leicht vor sich, nämlich nicht beim Erwärmen der beiden Komponenten für sich in wäßriger Lösung, sondern nur bei Gegenwart von Soda, welche die frei werdende Salzsäure bindet. Läßt man Sarkosin unter den gleichen Bedingungen einwirken, so bekommt man quantitativ *Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-chlorid.* Daraus ergibt sich, daß *das Glykokoll leichter in den Kobaltkomplex eintritt als der Carbonatorest, das Sarkosin aber schwerer.* Um die Sarkosinverbindung zu erhalten, muß man die Soda durch Natronlauge ersetzen. Allerdings wird dann ein nicht unwesentlicher Anteil des Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorids unter tiefgreifender Zersetzung in *Triäthylendiamin-kobalti-chlorid* umgewandelt, das sich als *Chlornatrium-doppelsalz* ausscheidet, aber das Hauptprodukt ist doch das gewünschte *Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid.*

Die so leicht zugängliche Sarkosinverbindung enthält außer dem bereits in der Glykokollverbindung vorhandenem asymmetrischen Kobaltatom auch noch ein *asymmetrisches Stickstoffatom, die 4 Koordinationsstellen des Stickstoffatoms im Sarkosinrest sind mit 4 verschiedenen Resten besetzt.* Bei 2 asymmetrischen Atomen verlangt die Theorie die Existenz von 4 optisch aktiven und 2 Racemformen. Es sollte also schon das Chlorid in zwei verschiedenen inaktiven Formen auftreten. Darauf hindeutende Beobachtungen liegen jedoch nicht vor. Indessen sind die Krystalle des Chlorids nicht besonders schön ausgebildet, so daß nicht sehr stark ausgesprochene Unterschiede sich leicht der Wahrnehmung entziehen können. Ganz ausgezeichnet krystallisiert dagegen das d-π-Bromcamphersulfonat, und dieses läßt sich denn auch leicht zunächt in 2 verschiedene Komponenten zerlegen. Aus 65-proc. Alkohol erhält man besonders schöne rote derbe Krystalle und dieses Lösungsmittel ist daher das geeignetste zur Trennung. Der schwerer lösliche Teil

Digitized by Google

hat die Zusammensetzung $[Co\,en_2(CO_2CH_2NHCH_3)](d\text{-}C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 4H_2O + 2C_2H_5OH$ und ein molekulares Drehungsvermögen $[M]_D$ von -920^0, die leichter lösliche Komponente krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol Wasser und 1 Mol Krystallalkohol und zeigt ein molekulares Drehungsvermögen $[M]_D$ von $+2020^0$. Zieht man von diesen Werten für $[M]_D$ die Drehung des d-Bromcamphersulfonsäureions ab, so ergibt sich für die komplexen Ionen der Wert von — bzw. $+1470^0$, und das gleiche Drehungsvermögen zeigen auch die aus den Bromcamphersulfonaten gewonnenen *aktiven Jodide* und *Dithionate.* — Krystallisiert man die 2 Bromcamphersulfonate, nachdem man sie durch etwa 4—6 malige Krystallisation aus 65-proc. Alkohol voneinander getrennt hat, aus reinem Wasser um, so bilden sich bei weitem nicht so schöne Krystalle (filzige Nadeln) und beide krystallisieren dann mit 7 Mol Krystallwasser; das molekulare Drehungsvermögen wird dadurch natürlich nicht beeinflußt.

Wie schon erwähnt sind im ganzen 4 d-Bromcamphersulfonate zu erwarten; die 4 möglichen Komplexionen kann man nach ihrer Wirkung auf das polarisierte Licht in leicht verständlicher Weise durch die Symbole [Co +, N +], [Co +, N −], [Co −, N +] und [Co −, N −] kennzeichnen. Daß die Werte für [M] so hoch gefunden sind, läßt ohne weiteres den Schluß zu, daß jedenfalls *der* Teil der Spaltung, dessen Möglichkeit durch das Vorhandensein des asymmetrischen Kobaltatoms bedingt wird, gelungen ist, denn nur bei anorganischen Komplexverbindungen hat man bisher derartige hohe Werte für das molekulare Drehungsvermögen beobachtet. Man wird also die beiden bisher beschriebenen d-Bromcamphersulfonate sicher als *kobalt-aktiv* betrachten dürfen. Ob sie auch *stickstoff-aktiv* sind, ist zunächst unentschieden. Der weitere Verlauf der Untersuchung zeigte, daß sie es *nicht* sind; die komplexen Ionen in den oben isolierten Salzen sind *partielle Racemate* mit den Symbolen [Co −, N ±] und [Co +, N ±]. Es ergibt sich das aus folgenden weiteren Beobachtungen:

Beim Umkrystallisieren des als [Co +, N ±]-d-Bromcamphersulfonat bezeichneten Salzes (mit $[M]_D = +2020^0$) aus Wasser unter besonderen Bedingungen erhält man nicht das schon erwähnte normale Heptahydrat, sondern ein *wasserärmeres Hydrat mit nur 4 Mol Krystallwasser und von höherem Drehungsvermögen,*

Digitized by Google

$[M]_D = +2290^0$. Dieses hohe Drehungsvermögen wird aber nur dann gefunden, wenn man die Ablesung im Polarimeter unmittelbar nach dem Auflösen in Wasser vornimmt. Die Drehung vermindert sich anfänglich sehr rasch, später langsamer und sinkt innerhalb 24 Stunden auf den normalen Wert $+2020^0$ um dann wochenlang konstant zu bleiben. Es gibt für dieses Verhalten nur eine naheliegende und befriedigende Erklärung: Das neue Bromcamphersulfonat mit $[M]_D = +2290^0$ ist *eine der vierkobalt- und stickstoff-aktiven Formen,* und zwar diejenige, der das Symbol $[CO+, N+]$ zukommt. Das asymmetrische Stickstoffatom ist aber, wenn die Substanz sich in Lösung[1]) befindet, sehr leicht racemisierbar und daher entsteht in Lösung rasch wieder das partielle Racemat $[Co+, N\pm]$; der Racemisierungsvorgang ist mit einem Rückgang der Drehung um 270° verbunden. Daß der Wassergehalt genau 4 Mol Krystallwasser entspricht, beweist, daß eine neue chemisch reine einheitliche Substanz vorliegt; das molekulare Drehungsvermögen dürfte jedoch mit $+2290^0$ etwas zu niedrig angegeben sein, da zweifellos bis zur Ablesung immer bereits ein geringer Teil sich racemisiert hat.

Das Bromcamphersulfonat vom Drehungsvermögen $[M]_D = +2290^0$ ist das einzige kobalt- *und* stickstoff-aktive Salz, das wir in reinem Zustand haben gewinnen können. Bemerkenswert ist seine Bildung aus dem partiellen Racemat $[Co+, N\pm]$ durch Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser. Wir erhielten dabei weit über die Hälfte des angewandten Materials an reiner Rechtskomponente $[Co+, N+]$. Die Erklärung macht keine Schwierigkeiten: Indem das schwerer lösliche $[Co+, N+]$-Bromcamphersulfonat auskrystallisiert, reichert sich in der Lösung das $[Co+, N-]$-Salz an. In der Lösung aber erfolgt rasch Racemisation; dadurch wird die Menge des $[Co+, N+]$-Salzes vermehrt und seine Löslichkeitsgrenze wieder überschritten. Es krystallisiert daher von neuem aus und das Spiel setzt sich fort, bis die Flüssigkeit nur noch so viel partielles Racemat enthält, wie der Löslichkeit der Rechtskomponente entspricht. — Die

[1]) Die feste Substanz läßt sich monatelang aufbewahren, ohne ihr Drehungsvermögen zu verringern.

Digitized by Google

Richtigkeit dieser Erklärung wird durch folgende Beobachtung bewiesen: Als in einem derartigen Aktivierungsversuch die Rechtskomponente abfiltriert war, schieden sich im Filtrat sofort wieder filzige Nädelchen aus. Die Feststellung des Drehungsvermögens ergab, daß diese zweite Krystallisation unreine [Co +, N −]-Komponente war, denn ihre wäßrige Lösung zeigte einen Drehungs*anstieg* beim Aufbewahren. In diesem Falle war nach dem Auskrystallisieren des [Co +, N +]-Bromcamphersulfonats die Lösung für kurze Zeit an [Co +, N −]-Salz übersättigt, und weil in diesem Augenblick gerade abgesaugt wurde, kam infolge der mechanischen Erschütterung auch dieses Salz zum Auskrystallisieren, ehe es sich wieder partiell racemisiert hatte. — Beim Umkrystallisieren des linksdrehenden Bromcamphersulfonats ($[M]_D = -920^0$) haben wir verschiedentlich auch Präparate erhalten, die das [Co −, N +]-Salz im Überschuß enthielten, so daß also von den 4 theoretisch möglichen kobalt- und stickstoff-aktiven Bromcamphersulfonaten das eine, [Co +, N +], in reiner Form isoliert, 2 andere, [Co +, N −] und [Co −, N +], wenigstens im unreinen Zustande nachgewiesen sind.

Man könnte zunächst auch daran denken, die wechselnde Drehung der Bromcamphersulfonate auf eine *Veränderung in dem Bromcampersulfonsäurerest* zurückzuführen. Bekanntlich hat F. S. Kipping[1]) gezeigt, daß neben der gewöhnlichen d-π-Bromcamphersulfonsäure mit den molekularen Drehungsvermögen + 273° noch eine isomere Form existiert, die ein $[M]_D$ von nur + 177° besitzt. Die Möglichkeit des Hereinspielens einer solchen Bromcamphersulfonsäure-Isomerie ist aber aus verschiedenen Gründen vollkommen ausgeschlossen. Erstens ist nach Kipping die isomere Form der d-Bromcamphersulfonsäure in neutraler Lösung vollkommen beständig, während man zur Erklärung der hier beobachteten Tatsachen eine in neutraler Lösung rasch ihre Drehung verändernde Form annehmen mußte; zweitens ist der Übergang der Kippingschen Isoform der Bromcamphersulfonsäure in die normale Form mit einem *Ansteigen* der Drehung verbunden, während hier in dem am eingehendsten untersuchten Falle ein *Abfallen* der Drehung erfolgt. Erst recht ist natürlich mit dem Auftreten einer *iso*-d-Bromcamphersulfonsäure nicht zu erklären, warum bei den 3 insgesamt vorliegenden verschiedenen Fällen von Drehungsänderungen in dem einen ein Ansteigen und in den beiden andern ein Abfallen der Drehung zu beobachten ist.

Die Spaltbarkeit der Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-salze in *mehr als zwei optisch aktive Isomere* beweist, daß der Komplex

[1]) Soc. 87, 628 (1905).

Digitized by Google

neben dem asymmetrischen Kobaltatom noch ein zweites asymmetrisches Atom enthalten muß, als welches nach Lage der Dinge nur das Stickstoffatom in dem Sarkosin in Betracht kommt. Es ist damit die Richtigkeit der in der Einleitung entwickelten Ansicht über die Konstitution der komplexen Ammoniaksalze dargetan. Über Folgerungen, die sich daraus allgemein für die Valenzverteilung in Stickstoffverbindungen ergeben, soll an anderer Stelle im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

C. Versuche an Stelle von Glykokoll oder Sarkosin *aromatische Aminosäuren* in den Dichloro-diäthylendiamin-kobaltikomplex einzuführen ergaben zwar, daß z. B. Phenylglycin leicht in den Komplex eintritt, aber die entstehenden Produkte haben so wenig erfreuliche Eigenschaften (siehe Versuchsteil), daß wir von einer genaueren Untersuchung absahen.

Beschreibung der Versuche.

A. Abkömmlinge des Glykokolls.

1. *Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-chlorid*, $[Co\,en_2(CO_2CH_2NH_2)]Cl_2 + H_2O$.

In eine Lösung von 2 g *Glykokoll* und 2,8 g krystallisierter Soda in 4 ccm heißem Wasser werden 5,8 g *Praseochlorid* eingetragen. Unter Kohlensäureentwicklung und Violettfärbung tritt schnell Lösung ein. Man erwärmt 20 Minuten auf dem Wasserbade, wobei die Farbe in Braunrot übergeht, und läßt dann erkalten. Allmählich beginnt die Abscheidung gelbroter Prismen, die sehr zur Bildung übersättigter Lösungen neigen. Manchmal gesteht noch nach tagelangem Stehen über den Krystallen die ganze Flüssigkeit beim Umschütteln zu einem schlammigen Brei äußerst feiner Kryställchen. Die Ausbeute beträgt etwa 5 g; die letzten Ausscheidungen sind leicht durch beigemischtes *Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* mehr blaurot gefärbt. Zur Reinigung löst man 5 g rasch in 10 ccm heißem Wasser und versetzt mit soviel Alkohol, daß eben alles in der Hitze gelöst bleibt. Man erhält dann sehr schön ausgebildete ziegelrote Krystalle, während beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser die Ausscheidung als feines Pulver kaum zu vermeiden ist.

Digitized by Google

0,2191 g lufttr. Subst.: 0,0119 g Gewichtsverlust. — 0,1360 g Subst.: 0,0610 g $CoSO_4$. — 0,1028 g Subst.: 0,0858 g AgCl. — 0,1251 g Subst.: 21,9 ccm trockn. N (19°, 762 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_4O_2N)]Cl_2 + 1H_2O$ (342,1)

Ber. H_2O 5,27 Co 17,24 Cl 20,73 N 20,47
Gef. „ 5,43 „ 17,06 „ 20,65 „ 20,52.

2. *d-π-Bromcamphersulfonat.* 20 g *Glykokoll-diäthylendiamin-kobaltichlorid* werden in 200 ccm Wasser gelöst und dazu die berechnete Menge (51 g) d-bromcamphersulfonsaures Silber in 250 ccm heißem Wasser hinzugefügt. Das Filtrat vom Chlorsilber, das von Chlor und Silber frei sein muß, wird im Vakuum auf 100 ccm eingeengt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Allmählich krystallisiert das Bromcamphersulfonat in derben roten Prismen aus. Die Gesamtausbeute (25—30 g) wird im gleichen Gewicht Wasser von 70° aufgenommen und nach Zugabe von ebensoviel Alkohol wieder auskrystallisieren gelassen. Man überzeugt sich durch polarimetrische Untersuchungen, daß das Drehungsvermögen bei aufeinanderfolgenden Krystallisationen ständig zurückgeht, bis es nach 4—5 maligem Umkrystallisieren konstant wird. Das so isolierte schwer lösliche Salz ist das *d-Bromcamphersulfonat der l-Base*; auf die Gewinnung des in der Mutterlauge enthaltenen leichter löslichen Salzes der d-Base wurde verzichtet.

Das *l-Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-d-bromcamphersulfonat* enthält 10 Mol Krystallwasser, die es schon beim Liegen an der Luft abgibt: 0,5064 g Substanz, mit absolutem Alkohol gewaschen und 10 Minuten zwischen Filtrierpapier abgepreßt, verloren bei 24 stündigem Liegen an der Luft 0,0871 g an Gewicht. — 0,8362 g Substanz wie oben erlitten im Vakuum bei 80° einen Gewichtsverlust von 0,1418 g.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_4O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 10H_2O$ (1053,5)

Ber. H_2O 17,10 Gef. H_2O 17,20 16,96.

Nach den später gemachten Erfahrungen mit dem Bromcamphersulfonat der entsprechenden Sarkosin-Verbindung ist es aber wahrscheinlich, daß das Salz nicht 10 Mol Wasser enthält, sondern daß das Wasser zum Teil durch Krystallalkohol ersetzt ist. Dafür spricht auch, daß die aus etwa 50-proc. Alkohol erhaltenen Krystalle beim Erwärmen mit wenig Wasser gewöhnlich zuerst fast völlig in Lösung gingen, um plötzlich wieder auszukrystallisieren und nun viel mehr Wasser zur Lösung zu erfordern. Die letzten reineren Fraktionen beanspruchen zur völligen Lösung etwa das dreifache Gewicht Wasser von 70°. Die folgenden Analysen beziehen sich auf das getrocknete Salz.

0,1866 g Subst.: 0,0322 g $CoSO_4$. — 0,1632 g Subst.: 11,2 ccm trockn. N (19°, 763 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_4O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ (873,4) Ber. Co 6,75 N 8,02
Gef. „ 6,56 „ 8,04.

Die Lösungen des Salzes in Wasser sind sehr intensiv rot gefärbt mit einem Stich nach Orange und für Gelb nicht sehr gut durchlässig. Die

Digitized by Google

polarimetrischen Untersuchungen wurden daher im roten Licht (C-Linie) ausgeführt. Es wurde anfänglich immer $^1/_{2000}$ Mol = 0,4367 g wasserfreie Substanz in Wasser zu 10 ccm gelöst, später im Interesse der schärferen Ablesbarkeit nur die Hälfte. Unter diesen Umständen ist $[M]_C$ für d-bromcamphersulfonsaures Ammonium + 204°. Die Drehung blieb konstant, als $\alpha_C = -0{,}67°$ (2 dcm-Rohr) erreicht war. Daraus ergibt sich: $[\alpha]_C = -15{,}3°$, $[M]_C = -134°$. Da der Bromcamphersulfonsäure-Rest (mit $[M]_C = +204°$) zweimal in dem Salz enthalten ist, so errechnet sich für das l-Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-ion der Wert $[M]_C$ von $-542°$.

3. *l-Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-jodid*, $[Co\,en_2(CO_2CH_2NH_2)]J_2 + 1^1/_4 H_2O$, bzw. $^1/_2 C_2H_5OH$. 2 g drehungsreines d-Bromcamphersulfonat werden in 6 ccm warmem Wasser gelöst und mit 3 g festem Jodkalium versetzt. Langsam krystallisiert nach dem Erkalten das Jodid in schönen ziegelroten Nadeln aus (0,65 g). Durch Lösen in wenig heißem Wasser und Zugabe von Alkohol läßt es sich umkrystallisieren. Das lufttrockne Salz erleidet beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 4,5%. Das stimmt am besten zu der Annahme, daß das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Salz $^1/_2$ Mol Krystallalkohol enthält (ber. 4,3 Proc.); auch mit einem Gehalt von $1^1/_4$ Mol Krystallwasser würde der Analysenwert im Einklang stehen. Für die weiteren Analysen und für die polarimetrische Untersuchung diente das getrocknete lösungsmittelfreie Salz.

0,2376 g Subst.: 0,0724 g $CoSO_4$. — 0,1291 g Subst.: 0,1195 g AgJ. — 0,1444 g Subst.: 17,1 ccm trockn. N (18°, 761 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_4O_2N)]J_2$ (507,0).	Ber. Co 11,63	J 50,06	N 13,81
	Gef. „ 11,59	„ 50,03	„ 13,91.

0,0761 g Subst. in Wasser zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr, C-Linie: $\alpha_C = -2{,}72°$ $[M]_C = -544°$.

3. *l-Dithionat*, $[Co\,en_2(CO_2CH_2NH_2)]S_2O_6$. Aus der konz. wäßrigen Lösung des Bromcamphersulfonats durch Zugabe eines kleinen Überschusses von Natriumdithionat. Gelbrote krystallwasserfreie Nadeln, die sich aus der 30—35fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisieren lassen.

0,1680 g Subst.: 0,0628 g $CoSO_4$. — 0,1280 g Subst.: 18,6 ccm trockn. N (16,5°, 759 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_4O_2N)]S_2O_6$ (413,3)	Ber. Co 14,27	N 16,95	
	Gef. „ 14,22	„ 17,11.	

0,0620 g Subst., in Wasser und 2 Tropfen konz. Salzsäure zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr: $\alpha_C = -2{,}71°$, $[M]_C = -542°$.

B. *Abkömmlinge des Sarkosins.*

Verfährt man genau wie oben für die Darstellung der Glykokollverbindung angegeben, ersetzt aber das Glykokoll durch Sarkosin, so krystallisieren alsbald dunkelrote Prismen aus, deren Menge sich beim Erkalten stark vermehrt. Den Analysen zufolge ist es *Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-chlorid.*

Digitized by Google

0,1621 g Subst.: 0,0907 g $CoSO_4$. — 0,1146 g Subst.: 0,0598 g AgCl. 0,1000 g Subst.: 17,2 ccm trockn. N (21°, 769 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(CO_3)]Cl$ (274,6) Ber. Co 21,47 Cl 12,91 N 20,41
Gef. „ 21,28 „ 12,91 „ 20,21.

A. Werner[1]) beschreibt das Salz als krystallwasserhaltig. Wegen dieser Abweichung von unserem Befund haben wir das Salz auch nach Werners Angaben dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert, aber auch das so gewonnene, nur eben zwischen Filtrierpapier abgepreßte Salz erwies sich als krystallwasserfrei. Ein krystallwasserhaltiges Salz haben wir nie beobachtet. — Neben dem roten Carbonato-chlorid entstehen bei der gleichen Reaktion auch noch gelbbraune, sehr hübsch ausgebildete, sechsseitige Prismen in untergeordneter Menge. Sie treten sehr viel reichlicher auf, wenn man die Soda im obigen Versuch durch Natronlauge ersetzt (vgl. u.). Die gelbbraunen Prismen haben die größte Ähnlichkeit mit dem *Triäthylendiamin-kobalti-chlorid*, doch stimmten zahlreiche Analysen wieder und wieder aus wenig Wasser umkrystallisierter Präparate immer nur annähernd auf dieses Salz. Es ergab sich schließlich, daß die Verbindung *Natrium* enthielt und daß man bestimmte Analysenwerte nur erhält, wenn man aus einer etwas Chlornatrium enthaltenden Lösung umkrystallisiert.

0,4871 g lufttr. Subst.: 0,0611 g Gewichtsverlust und 0,5677 AgCl. — 0,2813 g Subst.: 0,1028 g $CoSO_4$ und 0,0200 g Na_2SO_4. — 0,1442 g Subst.: 24,6 ccm trockn. N (15°, 739 mm).

$([Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3)_2 + NaCl + 6\,H_2O$ (857,8)
Ber. H_2O 12,60 Cl 28,94 Co 13,75 Na 2,68 N 19,60
Gef. „ 12,54 „ 28,83 „ 13,90 „ 2,80 „ 19,74.

Die gelbbraunen Prismen sind also das *Chlornatrium-Doppelsalz des Triäthylendiamin-kobalti-chlorids*. Es ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und zersetzt sich dabei z. T. unter Verlust von Chlornatrium. Das *Nitrat* zeigt keine Neigung zur Doppelsalzbildung, sondern krystallisiert aus etwas Salpeter enthaltender Lösung unverändert aus.

1. *Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid*,

$$[Co\,en_2(CO_2CH_2NHCH_3)]Cl_2 + 1^1/_2\,H_2O.$$

In eine heiße Lösung von 9 g *Sarkosin* und 4 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser werden 29 g *Praseochlorid* (je $^1/_{10}$ Mol) eingetragen und noch 15 Minuten unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch tiefrot, und alsbald beginnt schon in der Wärme die Abscheidung gelbbrauner Prismen von der Natriumchlorid-Doppelverbindung des Triäthylendiamin-kobalti-chlorids. Man läßt ruhig erkalten und saugt nach 6 stündigem Stehen ab; die Krystallisation (9 g) darf, unter dem Mikroskop betrachtet, nur aus

[1]) A. 386, 72, (1912).

Digitized by Google

gelbbraunen derben Nadeln bestehen und höchstens vereinzelt auch rote Blättchen aufweisen. Das Filtrat davon wird mit 40—50 ccm absolutem Alkohol versetzt, worauf sogleich die Sarkosinverbindung in erdbeerroten Blättchen (14—15 g) auskrystallisiert; die Mutterlauge liefert mit mehr Alkohol noch etwa 3—4 g der gleichen Blättchen. Man überzeugt sich mit dem Mikroskop, daß das *Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* frei von gelben Prismen ist, was bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen immer der Fall ist. Das Triäthylendiamin-kobalti-chlorid nachträglich abzutrennen, ist sehr schwierig. Zur völligen Reinigung löst man die erdbeerroten Blättchen nochmals in dem gleichen Gewicht Wasser von 60—70° und fällt mit einem ebenso großen Volumen Alkohol. Sie enthalten Krystallwasser, das sie schon beim Liegen an der Luft ziemlich rasch abgegeben; zur Wasserbestimmung muß man daher frisch umkrystallisierte, nur einige Minuten zwischen Filtrierpapier abgepreßte Präparate verwenden.

0,4403 g Subst.: 0,0326 g Gewichtsverlust. — 0,1501 g getr. Subst.: 0,0684 g $CoSO_4$. — 0,1448 g getr. Subst.: 0,1220 g AgCl. — 0,1396 g getr. Subst.: 24,6 ccm trockn. N (19°, 762 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_6O_2N)]Cl_2 + 1\,^1/_2\,H_2O$ (365,1)

Ber. H_2O 7,40 Gef. H_2O 7,40.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_6O_2N)]Cl_2$ (338,1)

Ber. Co 17,44	Cl 20,97	N 20,72
Gef. „ 17,33	„ 20,84	„ 20,65.

Beim Kochen mit Wasser wird das Salz allmählich zersetzt. Es gelang nicht, durch fraktionierte Krystallisation eine Zerlegung des Salzes in sich irgendwie in ihren Eigenschaften unterscheidende Präparate zu bewirken.

2. *i-Jodid*, $[Co\,en_2(CO_2CH_2NHCH_2)]J_2 + H_2O$. 1 g *Chlorid* wird in 3 ccm heißem Wasser gelöst und mit 1 g festem Jodkalium versetzt. Nach einigem Stehen krystallisiert das Jodid (1,2 g) in roten Nadeln aus; es läßt sich aus 2 ccm heißem Wasser umkrystallisieren. Große aus feinen Nädelchen bestehende Warzen.

0,7331 g lufttr. Subst.: 0,0241 g Gewichtsverlust. — 0,1262 g lufttr. Subst.: 0,1100 g AgJ.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_2H_6O_2N)]J_2 + 1\,H_2O$ (589,1)

Ber. H_2O 3,34 J 47,09

Gef. „ 3,29 „ 47.11.

3. *i-Dithionat*, $[Co\,en_2(CO_2CH_2NHCH_2)]S_2O_6 + H_2O$. Konzentrierte warme wäßrige Lösungen des *Chlorids* und von überschüssigem Natrium-

Digitized by Google

dithionat werden miteinander vermischt. Schöne rote Prismen, die sich aus viel heißem Wasser umlösen lassen. Das Krystallwasser wird selbst bei 100° im Vakuum nur unvollständig abgegeben.

0,1698 g Subst.: 0,0590 g $CoSO_4$. — 0,1161 g Subst.; 15,7 ccm trockn. N (19°, 763 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_6O_2N)]S_2O_6 + 1\,H_2O$ (445,3)

Ber. Co 13,24 N 15,73

Gef. „ 13,22 „ 15,87.

4. *d-Bromcamphersulfonate.* 100 g d-bromcamphersulfonsaures Silber (das 1 Mol Krystallwasser enthält) werden in der erforderlichen Menge heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 38 g *Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-chlorid* in 200 ccm warmem Wasser so lange versetzt, bis die Flüssigkeit weder Silber noch Chlor mehr enthält. Das Chlorsilber wird abgesaugt, mit wenig heißem Wasser nachgewaschen, das Filtrat im Vakuum bei einer Badtemperatur von 40—50° auf etwa 150 ccm eingeengt und mit 60—70 ccm Alkohol versetzt. Über Nacht krystallisieren etwa 70 g Bromcamphersulfonat, zum größeren Teil in derben schön ausgebildeten roten Krystallen aus. Sie werden in 40 ccm Wasser von 70° gelöst und nach Zugabe von 80 ccm Alkohol wieder auskrystallisieren gelassen. Nach 3—5 maligem Umkrystallisieren ist das Salz rein, es ändert alsdann bei weiterem Umlösen in der beschriebenen Weise Zusammensetzung und Drehungsvermögen nicht mehr.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Salz erleidet beim Liegen an der Luft sehr langsam, rasch beim Erwärmen im Vakuum einen Gewichtsverlust von wenig über 15 Proc. Das stimmt recht genau auf einen Gehalt von 9 Mol Krystallwasser. Als aber später gefunden wurde, daß beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser dasselbe Salz mit 7 Mol Wasser krystallisiert, war es recht unwahrscheinlich, daß aus verdünntem Alkohol ein Salz mit größerem Wassergehalt sich ausscheiden sollte, und es tauchte die Vermutung auf, daß in den aus verdünntem Alkohol gewonnenen Krystallen das Krystallwasser ganz oder zum Teil durch Alkohol ersetzt sei. Diese Vermutung konnte durch Elementaranalyse und direkte Alkoholbestimmung bestätigt werden:

0,4918 g kurz abgepreßte Subst.: 0,0751 g Gewichtsverlust. — 0,1248 g Subst.: 0,1553 g CO_2 und 0,0780 g H_2O. — 0,3013 g Subst.: 0,0458 g Gewichtsverlust. — 4,4980 g Subst., in 10 ccm Wasser gelöst und destilliert, gaben 5,8870 g Destillat mit $d_{4^\circ}^{17,5^\circ} = 0,98985$, entsprechend 0,2943 g Alkohol. — 0,2562 g Subst.: 0,0378 g $CoSO_4$. — 0,2135 g Subst.: 12,6 ccm trockn. N (15°, 735 mm).

Digitized by Google

I. $[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3N_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 4\,H_2O + 2\,C_2H_5OH$ (1051,5).
II. $[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 9\,H_2O$ (1049,5).

I. Ber. Gewichtsverlust 15,62 C 35,38 H 6,71
II. „ „ „ 15,44 „ 30,89 „ 6,53

I. Ber. C_2H_5OH 8,8 Co 5,61 N 6,66
II. „ „ — „ 5,63 „ 6,68

Gef. Gewichtsverlust 15,27, 15,20 C 33,95 H 6,99
Gef. C_2H_5OH 6,5 Co 5,61 N 6,76.

Der so gefundene Alkoholgehalt ist für die angenommene Formel zu niedrig; man hat das wohl so zu erklären, daß dem Salz eine wechselnde Menge des normalen Hydrates mit 7 Wasser (vielleicht isomorph) beigemischt ist. Dafür spricht, daß der Gewichtsverlust in zahlreichen Bestimmungen immer zu gering (zwischen 14,9 und 15,3 Proc.) gefunden wurde. — Zur polarimetrischen Untersuchung wurde das frisch abgepreßte oder das zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz in Wasser zu 10 ccm gelöst, und die Lösung, falls sie nicht von vornherein völlig klar war, durch ein trocknes gehärtetes Filter unter Verwerfung der ersten durchlaufenden Tropfen hindurch gegossen. Das Drehungsvermögen ist im 2 dcm-Rohr teils für die C-, teils für die D-Linie bestimmt. Die angegebenen Werte für α sind auf 0,02° genau, die daraus berechneten für [M] daher auf etwa 10°. 0,0832 g getrocknete Subst.: $\alpha_D = -1{,}73°$, $[M]_D = -923°$; 0,1004 g getrocknete Subst.: $\alpha_C = -0{,}246°$, $[M]_C = -129°$.

Das so gewonnene Salz ist das reine [Co—, N±]-*Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-d-bromcamphersulfonat*, also ein partiell racemisches Salz. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen hellroten Nadeln oder derben granatroten prachtvoll ausgebildeten Prismen, deren Zusammensetzung oben angegeben ist. Aus reinem Wasser dagegen (z. B. 10 g Salz aus 20 ccm heißem Wasser) krystallisieren langsam kleine hellrosa gefärbte Nädelchen, und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einem festen Filz erstarrt. Diese filzigen Nädelchen sind ein *Heptahydrat*:

0,2480 g abgepreßte und kurze Zeit an der Luft getrocknete Subst.: 0,0308 g Gewichtsverlust. — 0,2105 g Sub.: 0,0321 g $CoSO_4$. — 0,1458 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (15°, 735 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_6O_2N)]C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 7\,H_2O$ (1013,5)
Ber. H_2O 12,44 Co 5,82 N 6,91
Ge.. „ 12,68 „ 5,80 „ 7,08.

0,0740 g wasserhaltige Subst.: $\alpha_D = -1{,}54°$, $[M]_D = -925°$ konstant.

Durch Umkrystallisieren aus 65-proc. Alkohol wird das feinnadelige Heptahydrat wieder in die granatroten Prismen des Alkoholat-Hydrats zurückverwandelt.

Digitized by Google

Durch Einengen der Mutterlaugen des [Co−, N±]-d-Bromcamphersulfonats im Vakuum werden je nach den Umständen Fraktionen von sehr verschiedenem Aussehen erhalten. Manchmal läßt sich die Mutterlauge stark, eventuell bis zum Sirup einengen, und wenn man dann mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, so krystallisieren derbe Krystalle von gleicher Art, wie sie oben beschrieben sind, aber von mehr oder minder starker Rechtsdrehung. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter steter Kontrolle der Drehung der auskrystallisierenden Präparate gelangt man schließlich wieder zu einer konstant, aber *sehr stark rechts drehenden Substanz* von einheitlicher Zusammensetzung. Auch in diesem Falle liegt wieder ein *Alkoholat-Hydrat* vor:

0,3247 g Subst.: 0,0309 g Gewichtsverlust. — 0,1670 g Subst.: 0,0262 g $CoSO_4$. — 0,1227 g Subst.: 0,1590 g CO_2 und 0,0713 g H_2O. — 0,1357 g Subst.: 8,6 ccm trockn. N (15°, 735 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_8H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 2^1/_2\,H_2O + C_2H_5OH$ (978,5)

Ber.	Gewichtsverlust	9,31	Co	6,02	C	35,56	H	6,28	N	7,15
Gef.	„	„ 9,52	„	5,97	„	35,34	„	6,50	„	7,26.

0,0795 g getr. Subst.: $\alpha_D = +3{,}62°$, $[M]_D = +2020°$ konstant. — 0,1251 g getr. Subst., in Wasser zu 6 ccm gelöst: $\alpha_C = +4{,}43°$, $[M]_C = +940°$.

Durch Umkrystallisieren aus reinem Wasser wird auch dieses Salz, das [Co+, N±]-*Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-d-brom-camphersulfonat* als *Heptahydrat* erhalten. Wenn man das Alkoholat-Hydrat in der doppelten Menge 70° warmen Wassers löst, so erstarrt beim Erkalten ebenfalls die ganze Flüssigkeit zu einem harten Filz sehr feiner rosa gefärbter Nadeln.

0,3747 g Subst.: 0,0460 g Gewichtsverlust.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_8H_6O_2N')](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 7\,H_2O$ (1013,5)

Ber. H_2O 12,44 Gef. H_2O 12,28.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Mutterlaugen des Bromcamphersulfonats nicht immer zum Sirup einengen, sondern häufig erstarren sie, wenn der Alkohol abgedampft ist, plötzlich zu einem filzigen Brei, der auch auf Zusatz von Wasser nur ziemlich schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Woraus diese Nädelchen bestehen, muß in jedem einzelnen Fall durch Wasserbestimmung und Untersuchung im Polarimeter festgestellt werden. Wir haben eine große Zahl derartiger Präparate analysiert; meist sind es Gemische der beiden bereits

Digitized by Google

beschriebenen Heptahydrate mit einer mittleren Drehung. In einigen Fällen aber enthielten die Präparate weit weniger Wasser als dem Heptahydrat entsprach, und zeigten dann eine ungewöhnlich starke Drehung ($[M]_D > 2050°$). So krystallisierten z. B. beim Einengen der Mutterlauge der obigen 70 g erster Ausscheidung zunächst 2,9 g filziger Nadeln, dann bei langem Stehen des Filtrats 18 g harte Krystalle, beim Einengen hierauf wieder 0,6 g Nädelchen usw. Die vereinigten 3,5 g Nädelchen lösten sich erst in 10 ccm Wasser von 60—70° bei Gegenwart von 5 ccm Alkohol und schieden sich beim Erkalten sofort als Filz in sehr feinen Nadeln wieder aus. Mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen bildete diese Abscheidung ein blaßrosa gefärbtes Pulver, das lufttrocken 4 Mol Krystallwasser enthielt:

0,6210 g Subst.: 0,0460 g Gewichtsverlust. — 0,1582 g Subst.: 0,0254 g $CoSO_4$. — 0,1215 g Subst.: 7,9 ccm trockn. N (16,5°, 729 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 4\,H_2O$ (959,4)

Ber.	H_2O 7,51	Co 6,15	N 7,30
Gef,	„ 7,41	„ 6,11	„ 7,35.

Zur Drehungsbestimmung wurden 0,0869 g lufttrockne, aufs feinste gepulverte Substanz möglichst rasch gelöst, filtriert und im Polarimeter untersucht, sodaß die erste Ablesung 10 Minuten nach Beginn des Lösens beendet war: $\alpha_D = +4{,}14°$, $[M]_D = +2290°$; 2 Stunden später: $\alpha_D = +3{,}85°$, $[M]_D = +2130°$; am nächsten Morgen: $\alpha_D = +3{,}66°$, $[M]_D = +2020°$. Bei weiterem Stehen änderte sich die Drehung nicht mehr.

Diese Substanz ist reines [Co+, N+]-*Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-d-bromcamphersulfonat.* Ein andermal wurden 31,5 g überwiegend aus [Co+, N±]-Komponente bestehende Substanz $^1/_4$ Stunde lang mit 30 ccm Wasser unter Steigerung der Temperatur schließlich bis auf 75° bis zur fast völligen Lösung erwärmt. Über Nacht erstarrte die Masse zu einem harten Filz, der erst nach dem Anreiben mit etwas Wasser abgesaugt werden konnte. Die gewonnenen 23,5 g zeigten indessen noch ein niedriges Drehungsvermögen ($[M]_D = +1270°$) und wurden daher noch einmal aus 50 ccm Wasser umkrystallisiert. Es ergaben sich nun lufttrocken 13,7 g filzige Nadeln, die fast reines [Co+, N+]-Salz darstellten, denn sie erlitten beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 8,01 Proc. und zeigten folgende Drehung:

0,0868 g Subst., rasch in Wasser gelöst usw. wie oben (erste Ablesung nach 20—30 Minuten): $\alpha_D = +3{,}72°$, $[M]_D = +2060°$, nach $2^1/_2$ Stunden

Digitized by Google

$\alpha_D = +3{,}49°$ und am andern Morgen $\alpha_D = +3{,}35°$, $[M]_D = +1850°$ konstant. Nach wochenlangem Liegen an der Luft war der Wassergehalt etwas zurückgegangen (auf 7,44 Proc.), die Drehung aber hatte sich nicht vermindert: 0,0782 g lufttrockne Substanz, möglichst rasch gelöst, sodaß die erste Ablesung nach 10 Minuten beendet war: $\alpha_D = +3{,}51°$, $[M]_D = +2150°$; die Drehung wurde konstant bei $\alpha_D = +3{,}03°$, $[M]_D = +1860°$. Auch Trocknen bei höherer Temperatur war ohne größeren Einfluß: 0,0820 g Subst., bei 80° stundenlang zur Konstanz getrocknet, sonst wie oben: $\alpha_D = +3{,}89°$, $[M]_D = +2105°$, die Drehnng wurde konstant bei $\alpha_D = +3{,}43°$, $[M]_D = +1860°$.

Es gelang nicht, aus diesem Präparat durch Umkrystallisieren ganz reines [Co+, N+]-Salz zu gewinnen, sondern es wurden in einer Reihe verschiedener Proben immer Präparate mit höherem Wassergehalt gewonnen, die zwar die für reines [Co+, N±]-Salz charakteristische Enddrehung von rund 2000° für $[M]_D$ besaßen, aber stets eine viel zu geringe Anfangsdrehung (2060—2160°) zeigten. Als Krystallisationsmittel kam dabei nicht nur Wasser, sondern auch verdünnter Alkokol zur Anwendung, doch zeigte sich, daß in letzteren Lösungsmittel die Löslichkeit wesentlich höher ist und die Ausbeuten daher viel schlechter sind. Auch durch einfaches Umkrystallisieren reiner [Co+, N±]-Präparate mit einem $[M]_D$ von +2020° gelang es nicht, ein stärker drehendes den charakteristischen Drehungsrückgang aufweisendes Salz zu erhalten. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen ergab sich endlich folgendes Verfahren zur Darstellung des reinen [Co+, N+]-d-Bromcamphersulfonats: 2,2 g des reinen partiellen Racemats wurden in 3 ccm Wasser von 60° gelöst, die Lösung erstarrte schon in der Wärme wieder in den bekannten filzigen Nädelchen. Die Krystalle wurden erst nach 10 Tagen abgesaugt. Ausbeute 1,5 g, also über 70 Proc. vom angewandten Material.

0,3140 g Subst.: 0,0240 g Gewichtsverlust.

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_8H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 4\,H_2O$ (959,4)

Ber. H_2O 7,51 Gef. H_2O 7,64.

0,0800 g Subst.: α_D (sofort bestimmt) $= +4{,}12°$, $[M]_D = +2285°$; am andern Morgen: $\alpha_D = +3{,}70°$, $[M]_D = +2020°$ konstant.

Präparate von ähnlichem Verhalten, wenn auch meist nicht von so hoher Reinheit wurden stets erhalten, wenn das reine partielle Racemat mit einer zur bleibenden Lösung unzureichenden Menge Wasser erwärmt und längere Zeit, 6—8 Stunden, auf 50—60° erhalten wurde oder wie oben tagelang unter der Mutterlauge stehen blieb.

Digitized by Google

Für die Darstellung eines der 4 möglichen stickstoff-aktiven d-π-Bromcamphersulfonate kann somit eine Vorschrift gegeben werden; 2 weitere, das [Co+, N−]- und das [Co−, N+]-Salz haben wir nur gelegentlich und nur in unreiner Form in Händen gehabt. Aus den vereinigten Mutterlaugen ziemlich reiner [Co+, N±]-Salze krystallisierten beim Einengen zunächt 2,8 g filzige Nadeln, die einen Drehungsrückgang für $[M]_D$ von +1520 auf +1470° zeigten. Die abgesaugte Mutterlauge erstarrte sofort wieder; die so isolierten Nädelchen (2 g) hatten einen Wassergehalt von 12,85 Proc. und zeigten einen schwachen Drehungs*anstieg* beim Stehen: 0,0700 g lufttrockne Subst., sofort nach dem Lösen untersucht; $\alpha_D = +2{,}84°$, $[M]_D = +1775°$, nach 2 Stunden $\alpha_D = +2{,}92°$, $[M]_D = +1825°$ konstant. Hier lag offenbar unreines [Co+, N−]-Salz vor.

Beim Umkrystallisieren eines reinen partiell-racemischen [Co−, N±]-Salzes aus verdünntem Alkohol wurden ab und zu Krystallisationen erhalten, die beim Stehen in Lösung eine *Verstärkung ihrer Linksdrehung* zeigten: 0,0730 g Subst., sofort untersucht: $\alpha_D = -1{,}41°$, $[M]_D = -860°$, 2 Stunden später: $\alpha_D = -1{,}53°$, $[M]_D = -930°$ konstant (unreines [Co−, N+]-Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-d-bromcampher-sulfonat).

5. *l-Jodid,* $[Co(-)en_2(CO_2CH_2N(\pm)HCH_3)]J_2 + 1\,^1/_2 H_2O$. 5 g [Co−, N±]-d-Bromcamphersulfonat werden in 7,5 ccm heißem Wasser gelöst und mit 4 g festem Jodkalium versetzt. Nach einigen Stunden sind 2,2 g des Jodids in derben roten Prismen ausgefallen, welche sich aus 5 ccm Wasser unter Zugabe von etwas Jodkalium sehr gut umlösen lassen.

0,1616 g lufttr. Subst.: 0,0460 g $CoSO_4$. — 0,1293 g Subst.: 14,6 ccm trockn. N (15,5°, 735 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_8H_6O_2N)]J_2 + 1\,^1/_2 H_2O$ (548,1)			
Ber.	Co 10,76	N	12,78
Gef.	„ 10,83	„	12,92.

0,0628 g lufttr. Subst., in Wasser zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D = -3{,}37°$, $[M]_D = -1505°$ konstant. — 0,0650 g Subst., in Wasser unter Zugabe von 6 Tropfen konzentrierter Salzsäure zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D = -3{,}63°$, $[M]_D = -1530°$. — 0,0818 g Subst., in Wasser zu 6 ccm gelöst.: $\alpha_C = -2{,}79°$, $[M]_C = -534°$.

Die direkten Wasserbestimmungen ergaben schwankende Werte.

6. *d-Jodid.* Wie das l-Jodid dargestellt und von gleichen Eigenschaften.

0,1587 g Subst: 0,0442 g $CoSO_4$. — 0,1028 g Subst.: 11,6 ccm trockn. N (15,5°, 732 mm).

Digitized by Google

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_6O_3N)J_2 + 1\,^1/_2H_2O$ (548,1)

Ber. Co 10,76 N 12,78

Gef. „ 10,60 „ 12,86.

0,0545 g lufttr. Subst.: $\alpha_D = + 2{,}95°$, $[M]_D = + 1485°$.

7. *l-Dithionat*, $[Co(-)en_2(CO_2CH_2N(\pm)HCH_3)]S_2O_6 + 1\,H_2O$.

3 g [Co−, N ±)-d-Bromcamphersulfonat werden in 5 ccm heißem Wasser gelöst und mit kalt gesättigter Natriumdithionat-lösung im Überschuß versetzt. Nach einigen Stunden ist das Dithionat in kleinen hellroten Blättchen, bei langsamerer Krystallisation in derben dunkelroten Prismen nahezu vollständig auskrystallisiert und die Lösung fast entfärbt.

0,1563 g Subst.: 0,0540 g $CoSO_4$. — 0,0973 g Subst.: 13,6 ccm trockn. N (15,5°, 732 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3N_6O_3N)]S_2O_6 + 1\,H_2O$ (445,3)

Ber. Co 13,24 N 15,73

Gef. „ 13,14 „ 15,93.

Das Krystallwasser wird auch bei energischem Trocknen nur zum geringen Teil abgegeben. — Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes mußte für die polarimetrische Untersuchung die erforderliche Menge Substanz unter Zugabe von 6—8 Tropfen konzentrierter Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst werden; die Drehung wird durch die Gegenwart der Salzsäure etwas vermehrt (vgl. auch den analogen Befund beim l-Jodid): 0,0523 g Subst.: $\alpha_D = - 3{,}65°$, $[M]_D = - 1555°$; 0,1030 g Subst.: $\alpha_C = - 2{,}64°$, $[M]_C = - 570°$.

8. *d-Dithionat*, $[Co(+)en_2(CO_2CH_2N(\pm)HCH_3)]S_2O_6 + 1\,H_2O$. Darstellung und Eigenschaften sind die gleichen wie die des l-Dithionats.

0,1218 g Subst.: 0,0422 g $CoSO_4$. — 0,0992 g Subst.: 13,8 ccm trockn. N (15,5°, 735 mm).

$[Co(C_2H_8N_2)_2(C_3H_6O_3N)]S_2O_6 + 1\,H_2O$ (445,3)

Ber. Co 13,24 N 15,73

Gef. „ 13,18 „ 15,92.

0,0568 g Subst., wie beim l-Dithionat gelöst: $\alpha_D = + 3{,}90°$, $[M]_D = + 1530°$; 0,0930 g Subst.: $\alpha_C = + 2{,}37°$, $[M]_C = + 570°$.

Versuche, ausgehend von reinem *kobalt- und stickstoff-aktivem* [Co+, N+]-*d-Bromcamphersulfonat* ein *stickstoffaktives* Jodid oder Dithionat zu gewinnen, führten zu keinem sicheren Erfolg. Es wurde zwar einmal ein Dithionat erhalten, das einen Rückgang des molekularen Drehungsvermögens etwa in dem erwarteten Maße zeigte, aber da andrerseits vereinzelt bei dem l-Dithionat viel stärkere Schwankungen ($[M]_D$ von anfänglich 1565° auf −1100° fallend, um in 24 Stunden bei −1300° konstant zu werden) beobachtet wurden, Schwankungen, denen bestimmt eine ganz andere Ursache zugrunde liegt und für die keine Erklärung gegeben werden kann, so muß auch der Befund beim d-Dithionat vorsichtig bewertet werden. In weitaus der Mehrzahl der Fälle war übrigens die Drehung des l-Dithionats vollkommen konstant und entsprach dem oben angeführten Werte.

Digitized by Google

C. Versuche mit aromatischen Aminosäuren.[1])

1,5 g *Phenylglycin* werden mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 2,8 g *Praseochlorid* 15 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt. Es bildet sich ein roter flockiger Niederschlag, der mit viel kochendem Wasser ausgewaschen wird. Das trockne Produkt stellt ein amorphes graues Pulver dar mit einem schwachen Stich nach Rot; es ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich, leicht selbst in verdünnter Essigsäure. Wiederholte Analysen ergaben ein Verhältnis von Co zu N wie 3:7 (15,8 Proc. Co, 8,8 N), Chlor enthält die Substanz nicht. Eine einfache Formel läßt sich daraus nicht errechnen. — In gleicher Weise angestellte Versuche mit *Phenyl-glycin-o-carbonsäure* verliefen ganz entsprechend, *Anthranilsäure* lieferte eine ebenfalls amorphe schwarzbraune Fällung.

Über die Polymerisation der Aldole;

von *Max Bergmann* und *Erich Kann.*

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.)

[Eingelaufen am 29. April 1924.]

Die β-Oxyaldehyde (Aldole) haben recht allgemein die Neigung, in krystallisierte oder zähflüssige, isomere Formen überzugehen. L. Kohn, dem wir die exakte Feststellung verdanken, daß es sich dabei um eine Verdoppelung der Moleküle handelt, die leicht wieder rückgängig zu machen ist, kam zu der Überzeugung, daß es sich „um eine reine physikalische Änderung, um eine von keiner chemischen Veränderung begleitete Molekelassoziation“ handelt.[2]) Andererseits hat man die bekannte Polymerisationsneigung der α-Oxyaldehyde und α-Oxyketone nach dem Vorschlag von Wohl und Neuberg[3])

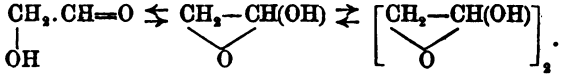
[1]) Bearbeitet von E. Kiderlen.

[2]) M. 21, 84 (1900). [3]) B. 33, 3097 (1900).

Digitized by Google

rein struktur-chemisch mit der Bildung sechsgliedriger Kohlenstoff-Sauerstoff-Ringe interpretiert. Merkwürdigerweise hat man nie bemerkt, daß es sich bei der Polymerisation der einfachen α-Oxycarbonylverbindungen einerseits und der Aldole andererseits nur um Spezialfälle derselben Erscheinung handelt.

M. Bergmann, A. Miekeley und St. Ludewig[1]) haben an den Äthyl- bzw. Methyl-cycloacetalen des Glykolaldehyd, Acetol und Acetoin festgestellt, daß ihre recht beständigen dimolekularen Formen nur Assoziate einfacherer cyclischer Grundkörper sind, und daß sie darum bei hoher Temperatur und geringem Druck in die einfachen Cycloacetal-Moleküle zerfallen, welche beim Abkühlen wieder die ursprünglichen Doppelmoleküle zurückliefern. Nach Ansicht von Bergmann und Ludewig handelt es sich um eine assoziative Funktion des Brückensauerstoffs[2]) der Cycloacetale. Von den Cycloacetalen wurde allgemein auf jene freien 1,2-Oxyaldehyde und 1,2-Oxyketone zurückgeschlossen, welche auch dimolekular auftreten. Ihre acyclischen Oxy-oxoformen können, wie überall in der Zuckergruppe, durch Umlagerung cyclische Struktur annehmen. Der so entstandene Brückensauerstoff veranlaßt dann unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen die Assoziation zu Doppelmolekülen:



Um diese Anschauung bei den Aldolen experimentell zu prüfen, haben wir nach einem einfachen, cyclisch gebauten Derivat des gewöhnlichen Acet-adols gesucht. Wir fanden es beim Studium der Aldolacetate.

[1]) B. **54**, 2150 (1921); A. **436**, 173 (1924).

[2]) Unsere frühere Angabe [A. **436**, 177 (1924)], daß man bisher nur von hydroxylhaltigen Stoffen die Erscheinung kenne, daß sie in gewissen Lösungsmitteln ein zu hohes, mit der Konzentration wachsendes Molekulargewicht zeigen, bezog sich nur auf Stoffe, welche außer Sauerstoff lediglich Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Es war damals von der mehr oder minder großen Assoziationstendenz des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs die Rede. Um mögliche Mißverständnisse zu verhüten, erinnere ich daran, daß nach Versuchen von Auwers auch Säureamide und gewisse Nitrosokörper assoziieren, ohne daß dies auf hydroxylhaltige Formen zurückzuführen wäre. Für den von uns verfolgten Gedankengang war aber das Verhalten dieser stickstoffhaltigen Stoffe ganz nebensächlich. M. Bergmann.

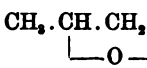
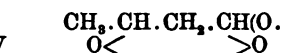
Digitized by Google

Aldol bildet zwei verschiedene Acetate gleicher Zusammensetzung. Das eine (III), das man aus Aldoldimethylacetal (I) durch Acetylieren (II) und Abspaltung der acetalischen Methyle gewinnen kann, siedet unter 11 mm Druck bei 76°.

I $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(OCH_3)_2$, II $CH_3.CH(O.COCH_3).CH_2.CH(OCH_3)_2$,
III $CH_3.CH(OCOCH_3)CH_2.CHO$.

Es hat eine freie Carbonylgruppe und läßt sich durch Orthoameisensäuremethylester leicht in das acetylhaltige Dimethylacetal (II) zurückverwandeln.

Das andere Acetat erhält man durch Behandlung von Aldol oder von Paraldol mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Es wird von Orthoameisensäureester unter denselben Versuchsbedingungen, welche das Acetat III ins acetylierte Aldoldimethylacetal verwandeln, nicht verändert. Offenbar ist hier das aldehydische Carbonyl des Aldols durch das eingetretene Acetyl besetzt worden. Bei der analytischen Zusammensetzung des Acetats und seiner physikalischen und chemischen Verschiedenheit vom ersten Acetat kommen nur die beiden folgenden cyclischen Formeln in Frage:

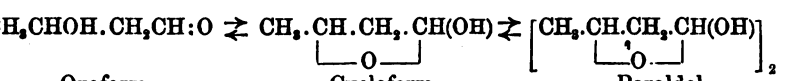
IV  oder V  .

Das ganze Verhalten des Cycloacetats spricht dafür, daß die erste Formel (IV) die richtige ist. Nur muß sie verdoppelt werden. Denn das Cycloacetat, das schon durch seinen Siedepunkt auffällt (152° unter 11 mm), hat in Benzollösung das Molekulargewicht 260 und behält diesen hohen Wert selbst in stark dissoziierenden Mitteln wie Phenol und Eisessig. Dagegen gibt es im Gaszustand unter geringem Druck bei 180° Werte für das Molekulargewicht, die halb so hoch liegen. Das Cycloacetat wird also unter diesen Versuchsbedingungen gespalten, genau wie die eingangs erwähnten dimolekularen Cycloacetale und genau wie das Paraldol selber.[1]) Wir führen die

[1]) Man könnte auch daran denken, daß die Formeln IV und V nebeneinander bestehen, daß also z. B. der Grundkörper nach IV zunächst assoziiert und daß dann das Assoziat unter Bindungswechsel in die Struktur V übergeht, um bei der Aufspaltung den umgekehrten Weg zurückzulegen. Da aber über die Isomerie und Spaltung solcher Sauerstoffringe noch zu wenig experimentelles Material vorliegt, möchten wir Formel V außer acht lassen,

Digitized by Google

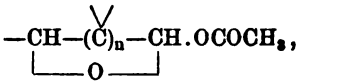
Erscheinung in allen diesen Fällen auf die gleiche Ursache zurück. Wenn sich auch Aldol und Paraldol bei den meisten chemischen Reaktionen sehr ähnlich verhalten, weil sie sehr leicht ineinander übergehen, so wäre es doch gänzlich verfehlt, sie heute noch mit L. Kohn[1]) als strukturell identisch zu bezeichnen. Es handelt sich vielmehr um eine Kombination von Isomerisation mit Assoziation, *und das sogenannte Paraldol ist die assoziierte Cycloform des Aldols*:



Oxoform Cycloform Paraldol

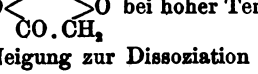
Unser Cycloacetat leitet sich demnach von der Cycloform des Aldols ab und ist unter gewöhnlichen Bedingungen assoziiert wie Paraldol.

Dieses Cycloacetat enthält die Acetylgruppe auf dieselbe Weise mit einem intramolekular acetalisierten Carbonyl verbunden:



wie sie für die Acetate und andere künstliche und natürliche Acylverbindungen reduzierender Zucker charakeristisch ist.[2]) Darum verdient folgende Umwandlung des Aldolacetats Interesse: Bei der Behandlung mit Hydroxylamin wird ein Platzwechsel des Acetyls erzwungen, und es entsteht aus dem Cycloacetat genau dasselbe Acetyl-aldol-oxim wie aus dem acyclischen Acetylaldol:

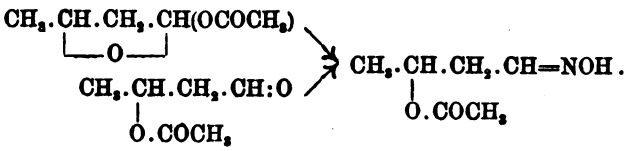
---

und nur Formel IV benutzen, die allein vom Zerfall des dimolekularen Acetats ein plausibles Bild gibt. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß der eine von uns gemeinsam mit Herrn St. Ludewig Glykolid  bei hoher Temperatur im Hochvakuum untersucht hat, ohne eine Neigung zur Dissoziation in Bruchstücke, etwa von der Formel , bemerken zu können.

[1]) A. a. O.

[2]) Versuche zur Darstellung des Prototyps dieser Gruppe, des Glykolaldehyd-cycloacetats gedenken wir baldmöglicht in Angriff zu nehmen. Unter anderem möchten wir seine Neigung zur Assoziation untersuchen.

Digitized by Google



Ferner reagiert das cyclische Acetat trotz der fehlenden Carbonylgruppe mit Phenylhydrazin. In solchen Fällen kann also die Fähigkeit zur Reaktion mit Stickstoffbasen (Hydrazinen, Hydroxylamin usw.) nicht als Kriterium für die Anwesenheit einer freien Carbonylgruppe verwendet werden, und man erkennt, mit welcher Vorsicht alle strukturellen Schlüsse in derartig labilen Körperklassen gezogen werden müssen.[1])

Wir haben schon bei verschiedenen Gelegenheiten auf die besondere und maßgebende Rolle der Sauerstoffbrücke in den Zuckern und ihren Derivaten für die Einleitung und Erleichterung der verschiedensten Umsetzungen hingewiesen.[2]) Die Kenntnis der Assoziations- und Additionserscheinungen bei den Cycloformen der einfachsten Oxyaldehyde und Oxyketone und ihr Vergleich mit gewissen Reaktionen der Stärke[3]) erweitert dieses Bild. Die Acylverschiebung, die wir am Cycloacetat des Aldols kennen lernten, macht uns abermals mit einer neuen Funktion des Brückensauerstoffs bei zuckerähnlichen Stoffen bekannt. Durch den Sauerstoffcyclus können Acylreste, die ursprünglich mit dem aldehydischen Kohlenstoff–Sauerstoffkomplex verknüpft sind, unter geeigneten Bedingungen nach anderen Molekülstellen hingeführt werden. Es handelt sich hier um eine Form der Umesterung, die ganz verschieden ist

[1]) Folgende Konsequenz unserer Versuche mit assoziierten Cycloacetalen und Cycloacetaten verdient ebenfalls betont zu werden: Überall da, wo Assoziationserscheinungen mitsprechen, kann die kryoskopische und ebullioskopische Methode kein sicheres Bild geben, ob das gefundene Molekulargewicht einer durch Hauptvalenzen darstellbaren strukturellen Einheit entspricht oder dem assoziierten Vielfachen einer derartigen Einheit. Genau so, wie man sich bisher über die Struktur der „dimolekularen" Oxyaldehyde und Oxyketone und ihrer Cycloacetale getäuscht hat, müssen Schlüsse aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen auf die Struktur von polymeren Glucosanen, Polyamylosen und analogen Polymerisaten immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet bleiben.

[2]) M. Bergmann, H. Schotte und W. Leschinsky, B. 56, 1054 (1923). — M. Bergmann und A. Miekeley, A. 432, 323 ff. (1923).

[3]) M. Bergmann, B. 57, 753 (1924).

Digitized by Google

von der Wanderung des Acyls aus einer Estergruppe nach einem vorgebildeten Hydroxyl, die Emil Fischer[1]) beschrieben hat.

Die bisherigen Beobachtungen über Assoziation von Oxycarbonylverbindungen zeigen uns zum ersten Male in der glucosidischen Sauerstoffbrücke ein wohlbekanntes Strukturelement der Zuckergruppe mit der Fähigkeit ausgestattet, einfachere Grundmoleküle zu größeren, genau definierten Polymerisaten zusammenzuschließen. Das Cycloacetat des Aldols gibt uns die Sicherheit, daß diese Polymerisationstendenz nicht nur bei cyclischen *Acetalen* auftritt, daß sie also nicht unbedingt abhängt von der Anwesenheit einer Oxyalkylgruppe neben der Sauerstoffbrücke. Vielmehr erfüllen offenbar Hydroxyl und Acetoxyl denselben Zweck. Außerdem ist aber zweifellos von größtem Einfluß die Spannweite der Sauerstoffbrücke der einzelnen Cycloformen. Das bisher vorliegende Material umfaßt hauptsächlich die folgenden Stoffe: Glykolaldehyd, α-Milchsäurealdehyd und Glycerinaldehyd und weiter β-Milchsäurealdehyd und Aldol. An die 1,2-Oxyketone: Acetol, Acetoin und Dioxyaceton schließen sich mit erhöhtem Abstand von Hydroxyl und Carbonyl das Acetonylcarbinol (1,3), Hydracetyl-aceton (1,3), Acetopropylalkohol (1,4), Acetobutylalkohol (1,5) und Oxyacetobutylalkohol (1,2,5) an.

Alle diese *Oxyaldehyde* und die *Oxyketone* bis hinauf zum Acetonylcarbinol zeigen die Neigung in dimolekulare Formen überzugehen. Nur beim Acetol scheint man derartiges bisher nicht beobachtet zu haben. Andererseits[2]) zeigen Hydracetylaceton und vor allem Acetopropyl- und Acetobutylalkohol, bei denen allen Hydroxyl und Carbonyl durch zwei oder mehr Kohlenstoffatome getrennt sind, eindeutig einfaches Molekulargewicht. Für Oxyacetobutylalkohol ist bisher das Molekulargewicht nicht bestimmt.

[1]) E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. 51, 45 (1918). — E. Fischer, B. 53, 1621 (1920).

[2]) Ob die Veränderung des β-Milchsäurealdehyds [Nef, A. 325, 219 (1900)] und des Acetonyl-carbinol [Bayer u. Co. D. R. P. 223207 (C. 1910, II, 347)] beim Aufbewahren ebenfalls in einem Übergang zu dimolekularen Formen besteht, scheint noch nicht einwandfrei festgestellt. Wir halten dies aber zum mindesten beim β-Milchsäurealdehyd wegen des aldolähnlichen Baues mit Nef für wahrscheinlich.

Digitized by Google

Von den einfachsten 1,2- und 1,3-Oxy-aldehyden — Glykolaldehyd, Aldol, Glycerinaldehyd — hat man bisher *Cycloacetale* offenbar nur deshalb nicht auf direktem Weg gewinnen können, weil dieselben unter den Bildungsbedingungen sofort weiter zu acyclischen Dialkyl-acetalen aufgespalten werden. Auf anderem Weg bereitet, ist das Äthyl-cycloacetal des Glykolaldehyds ausgesprochen dimolekular und zerfällt erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur in das Monomolekulare.

Dagegen sind die *Cycloacetale* der einfachsten 1,2-Oxyketone, des Acetol und Acetoin, überraschend leicht erhältlich. Sie sind bei Zimmertemperatur assoziiert. Ebenso ist das cyclische Acetat des Paraldols dimolekular. Bei den Cycloacetalen der einfachen Oxyaldehyde und Oxyketone mit 1,3-, 1,4- und 1,5-Stellung der aktiven Gruppen ist, soviel aus dem bisher vorliegenden experimentellen Material zu sehen ist, nichts von Assoziation beobachtet worden. Beim Methylcycloacetal des Acetobutylalkohols[1]) haben wir das einfache Molekulargewicht einwandfrei festgestellt. Beim Cycloacetat des 4-Oxyacetobutylalkohol[2]) spricht der niedere Siedepunkt (76° unter 9 mm) ebenfalls für einfaches Molekulargewicht.

Wenn somit das Material bisher noch keineswegs lückenlos ist, so läßt sich doch schon jetzt einwandfrei behaupten, daß bei unseren einfachen Beispielen die Assoziationstendenz der 1,2- und 1,3-Sauerstoffbrücke noch stark ausgeprägt ist, aber bei der 1,4- und 1,5-Sauerstoffbrücke nicht mehr deutlich vorhanden ist. Sie ist am größten, wenn die Affinität des Sauerstoffs durch die beiden benachbarten Kohlenstoffatome aus räumlichen Gründen nur teilweise abgesättigt werden kann. Die große Additionstendenz der Äthylenoxyd–Sauerstoffbrücke, die sich sonst immer in ihrer leichten Sprengung durch alle möglichen Chemikalien äußert, wird durch die benachbarte Sauerstoffgruppe noch gesteigert und gibt sich in unserem Fall in der Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen zu erkennen. Was wir bisher gewohnt waren, im Sinne der Baeyerschen Theorie als starke Spannung infolge der räumlichen Verhältnisse der Ringe zu deuten, erkennen wir bei

[1]) M. Bergmann und A. Miekeley, B. 55, 1396 (1922).
[2]) M. Bergmann und A. Miekeley. A. 432, 335 (1923).

Digitized by Google

unseren Beispielen als nicht abgesättigte Valenz des Brückensauerstoffs. Vermutlich ist die bei reinen Kohlenstoffringen unter gewissen Voraussetzungen auftretende „Spannung" ähnlich zu erklären.

Acetyl-cycloaldol (*Paraldol-diacetat*) (IV).

Da es sowohl aus Aldol wie aus Paraldol entsteht, kann man ebensogut von Gemischen beider ausgehen, wie sie vorliegen, wenn Aldol einige Zeit aufbewahrt wurde.

20 g nach der Vorschrift von Grignard frisch bereitetes Aldol wurden unter Eiskühlung mit 60 ccm eines gleichteiligen Gemisches aus Essigsäureanhydrid und reinem Pyridin versetzt und mehrere Stunden bei 20° aufbewahrt, dann mit Eiswasser und Äther in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach einem ziemlich geringen Vorlauf (2—3 g zwischen 75 und 150°) gingen 15 g ziemlich reines Cycloacetat bei 152—160° über. Zur Analyse wurde noch zweimal destilliert. Siedep. 156—158°, 12 mm. Es empfiehlt sich nicht, erheblich größere Mengen unter dem angegebenen Druck auf einmal zu destillieren.

0,1388 g Subst. gaben 0,2817 g CO_2, 0,0956 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_6$ (260,16)	Ber. C 55,35	H 7,74
	Gef. „ 55,35	„ 7,70.

$n_D^{19} = 1{,}4430$, $n_D^{21^0} = 1{,}4425$. $d_4^{21^0} = 1{,}100$, $M_D = 62{,}570$.

Berechnet wäre für $C_{12}H_{20}O_4{\cdot}O_2''$ 62,007 und für $C_{12}H_{20}O_2{\cdot}O_4''$ 63,143. Unser beobachteter Wert liegt mitten zwischen beiden Zahlen. Es wird interessant sein, weiterhin festzustellen, inwieweit diese Abweichung mit dem Viererring und der Natur der assoziierten Sauerstoffatome zusammenhängt.

0,3968 g Subst. wurden mit 60 ccm $^n/_{10}$-Baryt $^1/_2$ Stunde aufbewahrt und dann der unverbrauchte Baryt mit $^n/_{10}$-Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht waren 30,5 ccm $^n/_{10}$-Baryt statt der berechneten 30,53 ccm.

$C_8H_{16}O_4{\cdot}(COCH_3)_2$ Ber. CH_3CO 33,07 Gef. CH_3CO 33,08.

Ganz nach der gleichen Vorschrift wurden aus 4 g krystallisiertem Paraldol 3 g reines Diacetat vom Siedep. 156—158° (12 mm) erhalten. $n_D^{19} = 1{,}4430$.

Das Molekulargewicht des Cycloacetats wurde sowohl für seine Lösungen in Benzol, Phenol und Eisessig bestimmt, wie auch an dem überhitzten, stark verdünnten Dampf der reinen Substanz.

0,0837 g Acetat gaben in 15,2 g Benzol eine Depression des Gefrierpunktes um 0,111°. — $M = 253$ statt 260,2.

0,0647 g Acetat gaben in 14,15 g Phenol eine Depression des Gefrierpunktes um 0,130°. — $M = 253{,}3$.

0,2705 g Acetat gaben in 18,2 g Eisessig eine Depression um 0,210°. — $M = 276$.

Digitized by Google

Das Acetat bleibt also auch in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln von stark dissoziierender Kraft ungespalten. Es assoziiert vollständig zu Doppelmolekülen $C_{12}H_{20}O_6$.

Im Apparat von Bleyer und Kohn mit siedendem *Xylol* als Heizflüssigkeit (140°) gaben 5,5 mg Acetat unter 0,8 mm Anfangsdruck langsam ansteigende Druckwerte, die auf zunehmende Dissoziation hindeuteten. Während bei nicht dissoziierenden oder rasch dissoziierenden Stoffen der Druck gewöhnlich nach 3—4 Minuten konstant bleibt, fanden wir hier nach 5 Minuten eine Druckerhöhung von 2,4 mm Paraffinöl, nach 7 Minuten um 2,8 mm, nach 10 Minuten um 3 mm. Der Druck blieb dann weitere 5 Minuten konstant. Daraus würden sich bei einer Apparatkonstanten von 973 für das durchschnittliche Molekulargewicht Werte von 223, 191,1 und 178,4 ergeben, während für $C_{12}H_{20}O_6$ 260,2, für $C_6H_{10}O_3$ 130,1 berechnet wäre.

In siedendem *Anilin* als Heizflüssigkeit (etwa 180°) geht die Dissoziation rascher vor sich und ist schon nach 4 bis 5 Minuten vollständig. Wir fanden hier bei 0,8 mm Anfangsdruck und einer Apparatkonstanten von 1060

4,7	mg Subst.:	Druckerhöhung	3,8	mm (Paraffin):	$M = 131$
4,317	„ „	„	3,5	„ „	$M = 130{,}7$
3,651	„ „	„	3,0	„ „	$M = 130$
3,827	„ „	„	3,0	„ „	$M = 135$

Das Diacetat wird im Gegensatz zum acyclischen Monoacetat von Orthoameisensäure-methylester unter den üblichen Bedingungen nicht verändert. Offenbar enthält es keine freie Carbonylgruppe mehr. Trotzdem reagiert es mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Wir haben nur das *Oxim* etwas näher untersucht. Aus 4 g Diacetat haben wir 2,5 g davon vom Siedep. 90° (Innentemperatur) bei 0,4 ccm oder 120—122° unter 12 mm erhalten.

0,1440 g Subst.: 0,2615 g CO_2, 0,1038 g H_2O. — 0,1109 g Subst.: 9,5 ccm N (21°, 755 mm, über 33-proc. KOH).

$C_6H_{11}O_3N$ (145,10)	Ber. C 49,62	H 7,64	N 9,65
	Gef. „ 49,53	„ 8,06	„ 9,73.

$n_D^{20} = 1{,}4500$.

Dickflüssiges, farbloses Öl, das sich beim längeren Stehen verfärbt. Es kann nur unter Platzwechsel von Acetyl aus dem Cycloacetat entstanden sein.

Acyclisches Acetyl-aldol (III).

Dieses acyclische Acetylaldol ist schon von R. Wegscheider und E. Späth[1]) aus Aldol beim Acetylieren mit

[1]) M. 31, 997 (1910).

Digitized by Google

Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten worden, wenn auch in sehr bescheidener Ausbeute. Uns ist die Gewinnung nach der Vorschrift dieser Forscher nicht geglückt. Wir haben darum vorgezogen, Aldol ins Dimethylacetal zu verwandeln, dieses zu acetylieren und die acetalischen Methylgruppen wieder abzuspalten. Nur ist es dabei schwer, die letzten Reste Methyl zu entfernen, ohne gleichzeitig das Acetyl empfindlich anzugreifen.

Für die Gewinnung von Aldol-dimethylacetal[1]) ließen wir Aldol oder Paraldol mit $^n/_{100}$-methylalkoholischer Salzsäure 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man kann dann mit ganz wenig Silbercarbonat den Chlorwasserstoff entfernen und direkt fraktionieren. Ausbeute 45 Proc. d. Th. Die leichte Bildung des Di-acetals macht verständlich, warum man bisher das Cycloacetal des Aldol nicht hat fassen können.

Zur Acetylierung wurden 4,2 g Aldol-dimethylacetal mit 6 ccm wasserfreiem Pyridin und 6 ccm Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung vermischt, nach 15 Stunden in Eiswasser gegossen, später mit Äther ausgeschüttelt, der Äther in der üblichen Weise gewaschen, getrocknet und verjagt. Unter 13 mm ging das *Acetyl-aldol-dimethylacetal* bei 84—86° über. 3,4 g.

0,1126 g Subst.: 0,2244 g CO_2, 0,0906 g H_2O.

$C_8H_{16}O_4$ (176,13)	Ber. C 54,51	H 9,15
	Gef. „ 54,35	„ 9,00

Für die Acetylbestimmung wurden 0,2982 g mit 30 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge eine Viertelstunde rückfließend gekocht. Verbraucht waren 16,8 ccm $^n/_{10}$-Lauge statt der berechneten 16,92 ccm. Acetyl ber. 24,42, gef. 24,24. $n_D^{20} = 1{,}4130$. Farbloses, bewegliches Öl von säuerlichem Geruch, das sich in Wasser nur sehr wenig löst. Beim Vermischen mit reinem Phenylhydrazin ist keine besondere Erwärmung zu bemerken, während sich Acetylaldol infolge seiner freien Aldehydgruppe mit der Base lebhaft erhitzt.

Für die Abspaltung der Methoxygruppen wurden 30 g Acetylaldol-dimethylacetal mit 65 ccm n-Schwefelsäure 14 Stunden bei 20° geschüttelt, die Lösung mit Äther ausgezogen und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verjagt. Unter 12 mm gingen nach einem beträchtlichen Vorlauf zwischen 72 und 76° 10 g Acetylaldol als farblose, stark sauer riechende,

[1]) B. Helferich, B. 52, 1807 (1919).

Digitized by Google

bewegliche Flüssigkeit über. Es enthält noch etwa 4,8 Proc. Methoxyl, dessen Entfernung uns bisher nicht einwandfrei geglückt ist. An der Natur des Präparates kann aber kein Zweifel bestehen, da es bei der Rückacetalisierung sowohl mit Orthoameisensäure-methylester, wie mit $^n/_{10}$-methylalkoholischer Salzsäure reines Acetyl-aldol-dimethylacetal zurückliefert, und da es andrerseits mit Hydroxylamin Acetyl-aldol-oxim gibt, das in Siedepunkt, Stickstoffgehalt und Refraktion übereinstimmt mit dem Präparat aus dem Aldol-cycloacetat.

2,5 g dieses nicht ganz reinen Acetyl-aldol wurden mit 3 ccm trocknem Methylalkohol und 3 g orthoameisensaurem Methyl vermengt. Als noch 0,01 g Ammonchlorid zugefügt wurden, trat unter deutlicher spontaner Erwärmung Reaktion ein. Sie wurde durch 5 Min. langes Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt, aus der abgegossenen Flüssigkeit der Alkohol unter vermindertem Druck verjagt, mit Wasser versetzt und das Öl in Äther aufgenommen. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir unter 11 mm 2,0 g eines bei 79—80° siedenden farblosen, leicht beweglichen Öls.

0,1404 g Subst. gaben nach Zeisel 0,3680 g AgJ. — 0,1389 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung 7,8 ccm $^n/_{10}$-KOH.

$C_6H_{10}O_2 \cdot (OCH_3)_2$ (176,13)	Ber. CH_3O 35,23	Gef. 34,63
$n_D^{21} = 1{,}4140$	Ber. CH_3CO 24,42	Gef. 24,1.

An der Identität mit dem oben beschriebenen Präparat aus Aldol-dimethylacetal kann kein Zweifel sein.

Oxim des Acetylaldols.

4 g Acetylaldol wurden in 8 ccm 50-proc. Alkohol gelöst, mit 2,2 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und vorsichtig mit der nötigen Menge wasserfreier Soda neutralisiert. Dabei trennte sich die Flüssigkeit bald in 2 Schichten. Nach mehrstündigem Schütteln wurde mit Äther aufgenommen, gewaschen und fraktioniert. Ausbeute 2,0 g. Siedep. 11 mm 120°. $n_D^{20} = 1{,}4502$, ganz wie weiter oben angegeben für das auf andere Weise gewonnene Präparat.

0,1305 g Subst.: 10,9 ccm N (21°, 761 mm, über 33-proc. KOH).

$C_6H_{11}O_2N$ (145,10)	Ber. N 9,65	Gef. N 9,57

Das Präparat war frei von Methoxyl.

Digitized by Google

Acetalisierung von Paraldol mit Orthoameisensäuremethylester.

3 g krystallisiertes Paraldol wurden mit 4,5 g orthoameisensaurem Methyl und 4 g trocknem Methylalkohol unter Zusatz einer geringen Menge Ammonchlorid 12 Min. rückfließend gekocht. Durch Einengen unter geringem Druck, Aufnehmen in Äther, Waschen und Fraktionieren wurden 2,0 g vom Siedepunkt 73—74° unter 12 mm Druck erhalten. Da die Analyse zwar eindeutig auf das Aldoldimethylacetal hindeutete, aber die Methoxylzahl noch erheblich zu niedrig lag, haben wir die Natur des Produkts noch durch Acetylierung sichergestellt. Wir erhielten so 1,4 g Acetyl-aldol-dimethylacetal (II) vom Siedepunkt 12 mm 80—81°.

$n_D^{\frac{1}{2}0}$ = 1,4120 statt 1,4130 (s. weiter oben).

0,3564 g Subst. verbrauchten 6,35 ccm $^n/_{10}$-Baryt statt 16,10 ccm. — 0,2048 g Subst. gaben nach Zeisel 0,5464 g AgJ.

$C_8H_{16}O_4$ (176,13)	Ber.	CH_3CO	24,48	OCH_3	35,22
	Gef	„	24,80	„	35,25

Ob bei der Acetalisierung unter geeigneten Bedingungen auch ein Aldol-cycloacetal auftritt, haben wir noch nicht untersucht. Dagegen erhielten wir mit Orthoameisensäure-*äthyl*ester neben dem Diäthyl-acetal erhebliche Mengen hochsiedender Produkte, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Wir haben weiter noch Versuche angestellt aus Hydracetyl-aceton, Acetopropyl- und Acetobutylalkohol nach der Pyridinmethode Acetate zu gewinnen, die wir begannen, um weiteres Material für unsere Studien über Assoziation zu sammeln. In allen drei Fällen waren die Acetate aber monomolekular. Obwohl bei den Acetaten des Acetopropyl- und Acetobutylalkohol die Molekularrefraktion durchaus für das Vorliegen der offenen Acetylform spricht, war hier aber unter den üblichen Bedingungen mit Orthoameisensäure-methylester keine Acetalisierung des Carbonyls zu erreichen. Falls hier, wie wir es durchaus für möglich halten, Präparate von der Formel

$$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)n \cdot CH_2OCOCH_3 \quad (n = 2 \text{ oder } 3)$$

vorliegen, so ist der hinderliche Einfluß der Estergruppe auf die Acetalisierung recht bemerkenswert.

Digitized by Google

Monacetat des Hydracetyl-acetons.

5 g Hydracetylaceton [nach Claisen[1]) bereitet] wurden mit 8 ccm Essigsäureanhydrid und 8 ccm trocknem Pyridin wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Es wurden 2 g Monacetat, bei 84° unter 12 mm siedend, erhalten. Die für den Kohlenstoffgehalt ermittelten Zahlen waren durchweg um 1 Proc. zu hoch, und der Acetylgehalt etwas zu niedrig. Offenbar war schwer entfernbares Äthyliden-aceton beigemengt.

Mit Phenylhydrazin ließ sich aber leicht das reine *Phenylhydrazon des Monacetates* in sechsseitigen Tafeln erhalten. Nach mehrmaligem Krystallisieren aus absolutem Alkohol, in dem das Hydrazon in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, lag der Schmelzp. bei 115° (korr.) Das Hydrazon zersetzt sich beim Stehen an der Luft.

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,15)	Ber. C 66,63	H 7,74	N 11,96
	Gef. „ 66,69	„ 7,59	„ 12,10

Die Molekulargewichtsbestimmung des möglichst gereinigten Monacetylhydracetyl-aceton in Benzol nach der Gefriermethode ergab M = 142 statt 144.

Monacetat des Acetopropylalkohols.

$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$ (?).

Aus 3 g Acetopropylalkohol wurden mit Essigsäureanhydrid-Pyridin 1,5 g vom Siedep. 91° unter 12 mm Druck erhalten. Farbloses, leicht bewegliches Öl. Mit Phenylhydrazin tritt sofort lebhafte Erwärmung und Abscheidung von Wasser ein. Orthoameisensäure-methylester bleibt bei viertelstündigem Kochen unter Zusatz von Salmiak ohne Wirkung.

$C_7H_{12}O_3$ (144,10)	Ber. C 58,30	H 8,39	
	Gef. „ 58,66	„ 8,30	

$n_D^{14} = 2{,}4295$, $d_4^{14} = 1{,}0186$, $M_D = 36{,}52$.

Ber. $C_7H_{12}O_3''O'$ 36,190 Ber. $C_7H_{12}O''O'_2$ 35,621

0,2306 g gaben in 15,0 g Benzol eine Depression von 0,540°. — 0,3179 g gaben in 15,0 g Benzol eine Depression von 0,745°.

Ber. M 144,4 Gef. M 145,1 und 145,1.

---

[1]) A. 306, 324 (1899).

Digitized by Google

Monacetat des Acetobutylalkohols.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$ (?)

5 g Acetobutylalkohol lieferten bei der Acetylierung nach der Pyridinmethode 2 g Monacetat, das unter 12 mm Druck bei 114—116° überging. Auch dieses Acetat reagierte heftig mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Orthoameisensäure-methylester bei 15 Min. währendem Kochen unter Salmiakzusatz.

$C_8H_{14}O_2$ (158,11) Ber. C 60,72 H 8,92
Gef. „ 61,07 „ 9,10

$n_D^{18,5} = 1{,}4336$, $d_4^{18,5} = 1{,}002$, $M_D = 41{,}06$.

Ber. $C_8H_{14}O_2$"O' 40,808 Ber. $C_8H_{14}O$"O_2' 40,239

0,1314 g gaben in 15,0 g Benzol eine Depression von 0,288°.

Ber. M 158,15 Gef. M 155,1.

Molekulargewicht des Methylcycloacetal des Acetobutylalkohols.

0,2606 g gaben in 15,00 g Benzol eine Depression von 0,708°.

Ber. M. 130,1 Gef. M 125,2.

$n_D^{20} = 1{,}4272$ wie früher angegeben.[1])

Molekulargewicht von γ-Methylglucosid und einigen Derivaten.

Zur Untersuchung diente ein Präparat des sogenannten γ-Methylglucosid, das unter einem Druck von 0,3 mm bei 210 bis 215 destilliert war. $n_D^{48°} = 1{,}4912$.

0,073 g Subst. gaben in 15,00 g Wasser eine Depression von 0,045 g.

$C_7H_{14}O_6$ Ber. M 194,1 Gef. M 186,7.

Wenn das γ-Methylglucosid auch kein einheitlicher Körper sein dürfte, so zeigen unsere Bestimmungen doch, daß in dem Gemisch von Isomeren keine erheblichen Mengen eines Dimolekularen vorhanden waren.

Die Tetramethylverbindung, welche von Irvine, Tyfe und Hogg[2]) mit Jodmethyl und Silberoxyd erhalten war, haben wir recht bequem aus dem Glucosid mit Dimethylsulfat und starker Natronlauge bei 60° erhalten. Ausbeute 4 g aus 7 g Glucosid. $n_D^{20} = 1{,}4465$, während Irvine und Mitarbeiter 1,4475 angeben.

0,1400 g gaben in 20,00 g Benzol eine Depression 0,153°.

Ber. M 250 Gef. M 233,3.

---

[1]) B. 55, 1397 (1922).

[2]) Soc. 107, 524 (1915).

Digitized by Google

Das Tetraacetat des γ-Methylglucosid ist noch nicht in der Literatur beschrieben. Wir erhielten durch Acetylierung von 3 g γ-Methylglucosid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid 1,5 g Acetat, die unter 0,3 mm bei 156° Innentemperatur übergingen. Dicker, kaum gelb gefärbter Sirup, so gut wie nicht löslich in Wasser, reduziert Fehlingsche Lösung nach der alkalischen Verseifung nicht. Die sterische Einheitlichkeit ist natürlich wie beim verwendeten γ-Methylglucosid selber ganz unsicher.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 4{,}09^\circ \times 2{,}8642}{1 \times 0{,}9031 \times 0{,}2376} = + 54{,}6^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Für Tetracetyl-α-methylglucosid geben Königs und Knorr[1]) in Benzol + 175,6° an, für die β-Verbindung − 27,3°.

0,2107 g verbrauchten 23,5 ccm $n/_{10}$-Baryt statt 23,3. — 0,1214 g Subst. gaben in 16,80 g Benzol eine Depression von 0,100°.

Ber. M 362 Gef. M 368.

Zum Vergleich haben wir auch noch eine Bestimmung mit Tetracetyl-β-methylglucosid nach Königs und Knorr[2]) ausgeführt und M = 367,1 gefunden.

Wir haben in dieser Arbeit wiederholt die Einwirkung von Orthoameisensäure-methylester benutzt, der in Gegenwart geeigneter Katalysatoren nicht nur mit den Oxyformen der Oxyaldehyde und Oxyketone und ihren Estern reagiert, sondern auch mit den Cycloformen der freien Oxycarbonylverbindungen. Paraldol liefert dabei neben dem normalen Dialkylacetal hochsiedende Stoffe. Ebenso verhält sich ein Monomethyldialdol vom Siedep. 120° unter 12 mm. (Gef. C 56,50, H 9,44, OCH_3 16,1), das wir demnächst ausführlicher beschreiben werden. Es liefert unter Verdoppelung des Moleküls einen hochsiedenden Stoff (etwa 200° Innentemperatur unter 0,4 mm, M = 370 in Benzol). Wahrscheinlich handelt es sich um eine polymerisierende Wirkung der Orthoester, deren genaueres Studium wir beabsichtigen. Wir erwähnen diese Versuche schon jetzt kurz, um uns das Recht auf Weiterarbeit zu sichern, nachdem

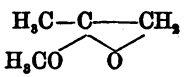
---

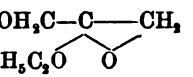
[1]) Ber. 34, 966 (1901).
[2]) B. 34, 966 (1901).

Digitized by Google

die Herren Dr. H. O. L. Fischer und H. Mildbrand[1]) kürzlich die Einwirkung von Orthoameisensäureäthylester auf Dioxyaceton beschrieben und weitere Versuche in Aussicht gestellt haben.

Diese Forscher haben an der Acetonverbindung und dem Halbacetal des Dioxyaceton festgestellt, daß sie wie die von uns untersuchten Cycloacetale von 1,2-Oxyaldehyden und 1,2-Oxyketonen dimolekular sind. Sie erklären die Erscheinung im Anschluß an unsere Theorie. Ihr Befund gewinnt für uns noch an Interesse im Hinblick auf unsere Feststellung, daß γ-Methylglucosid monomolekular ist, obwohl es wie unsere Cycloacetale eine enggespannte Sauerstoffbrücke in Verbindung mit der Methoxylgruppe enthält. Im Anschluß an das Verhalten des γ-Methylglucosid hatten wir die Absicht, den Einfluß von Hydroxylgruppen auf die Assoziationstendenz unserer 1,2-Cycloacetale zu studieren. Das Beispiel des Dioxyaceton-äthylcycloacetal (VII) und sein Vergleich mit dem Acetolmethylcycloacetal (VI)

VI 

VII 

zeigt, daß ein freies Hydroxyl an sich die Assoziation noch nicht zu stören braucht. Wir wollen diese Verhältnisse im Hinblick auf die Chemie hochmolekülarer Kohlehydrate aber noch weiter untersuchen und auch den Einfluß prüfen, den Veresterung oder Verätherung solcher accessorischer Hydroxyle auf die Assoziationserscheinungen ausübt.

[1]) B. 57, 707 (1924).

Digitized by Google

Über einen krystallisierten Kautschuk und über Hydrokautschuk;

von *Rudolf Pummerer* und *Albert Koch.*

(2. Mitteilung über Kautschuk.[1])

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingelaufen am 25. April 1924.)

I. Darstellung von krystallisiertem Kautschuk.

a) Kriterien der Reinheit von Kautschuk.

Wir wissen heute noch nicht, ob der Kautschuk eine annähernd einheitliche chemische Verbindung oder ein kompliziertes Gemisch von Polyisoprenen und deren Polymeren und Umwandlungsprodukten ist. Die beste Reinigung für Kautschuk bestand bisher in dem von Harries ausgearbeiteten Verfahren, nach dem die Benzollösung von Kautschuk mit Alkohol gefällt wird, worauf man die dünne ausgewalzte Fällung durch Extrahieren mit Aceton im Soxhlet von Harzen befreite. Diese Reinigung, drei- bis viermal vorgenommen, gab uns ein Kautschukpräparat, das ziemlich befriedigende Analysenzahlen lieferte (siehe 1. Mitt.). Für die Reinheit des Kautschuks ist jedoch neben der Analyse, die relativ wenig aussagt, *das Verhalten bei der kalten Hydrierung* ein gutes Kriterium, da diese Reaktion gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist.

Eine weitere Möglichkeit, Kautschukpräparate von verschiedener Reinheit zu unterscheiden, bietet ihr Verhalten gegen Lösungsmittel. Der *Klarlöslichkeit* in Benzol folgt bei steigender Reinheit[2]) die in Hexahydrotoluol und schließlich in Äther.

[1]) Erste Mitteilung siehe B. 55, 3458 (1922).

[2]) Dabei sind wir uns bewußt, daß die „Verunreinigungen" in dem Fall auch Polymere sein könnten und keine Fremdkörper zu sein brauchen.

Digitized by Google

b) Die Methode der fraktionierten Fällung mit Alkohol.

Die Methode von Harries hat den Nachteil, daß sie bei der Fällung der Benzollösung mit Alkohol kaum eine Fraktionierung bewerkstelligt; diese bleibt hauptsächlich der Acetonextraktion vorbehalten, während das Umfällen nur den Zweck hat, die Oberfläche des Extraktionsgutes zu verändern. Die analytische Untersuchung von Fällungen und Mutterlaugenportionen, die bei *partieller Fällung von Benzollösungen mit Alkohol* hinterbleiben, zeigten uns, daß die sauerstoffhaltigen Verunreinigungen, vermischt mit Kautschuk, zuerst als gelbe ölige Benzollösung ausfallen, während die fast farblose Mutterlauge auf weiteren Alkoholzusatz reinen Kautschuk liefert. Das genaue Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

Plantagenkautschuk (smoked sheets) wird zu einer 4-proc. Lösung in Benzol gelöst, nach mehreren Wochen — bei schlechter Klärung Monaten — vom Bodensatz abgehebert und unter Kohlensäure, wie bei allen folgenden Versuchen, durch Einlaufenlassen in die gleiche Menge Alkohol umgefällt.[1]) Die fein ausgewalzte Fällung wird auf Glasröhren aufgebracht und im Soxhlet 2—3 mal 24 Stunden mit Aceton extrahiert. Nun wird in Benzol zur 3-proc. Lösung gelöst und in einem Kolben unter Umschwenken eine Alkohol-Benzolmischung (1 : 1) allmählich zugetropft, bis der primär ausgeschiedene Kautschuk nicht mehr wieder in Lösung zu bringen ist und deutliche Trübung und Schlierenbildung entsteht, die besonders beim Umschwenken sichtbar wird. Man fällt nun so weit aus, daß nach mehrstündigem Stehen am Boden eine dunklere ölige Kautschukschicht (konzentrierte Kautschuklösung in Benzol) erscheint, die die sauerstoffhaltigen Verunreinigungen enthält.

Die überstehende gelbe Flüssigkeit wird abgetrennt und mit Alkohol weiter ausgefällt, bis weiterer Zusatz keine neuerliche Fällung hervorruft. Diese Fällung (K I) wird nach dem Abgießen der überstehenden, fast farblosen Flüssigkeit (F I) mit Aceton im Soxhlet extrahiert, dann in Benzol gelöst und durch Einlaufenlassen in die gleiche Menge Alkohol umgefällt (K II). Die überstehende Benzol-Alkoholmischung (F II) wird mit F I vereinigt und stehen gelassen.

Analysen von K I sind bereits die besten Kautschukanalysen, die wir haben: 0,1780 bzw. 0,1629 bzw. 0,1911 g Subst. — 0,5748 bzw. 0,5243 bzw. 0,6228 g CO_2. — 0,1870 bzw. 0,1711 bzw. 0,2030 g H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,16	H 11,84	
	Gef. „ 88,10, 87,91, 88,20	„ 11,75, 11,77, 11,92.	

[1]) Wir haben zur Sicherheit die Klärung abgewartet, doch werden die Suspensionen anscheinend auch von der braunen Vorfällung völlig mitgerissen.

Digitized by Google

Die weniger guten Proben der Reinigungsstufe K I zeigten auch schon einen Kohlenstoffgehalt von 87,3—87,4 Proc. Nach Harries gereinigter Kautschuk gibt Kohlenstoffwerte, die zwischen 86,2 und 87,9 liegen können. Die oben erhaltene braune ölige *Vorfällung* wurde mit Benzol aufgenommen, mit Aceton gefällt bis zur flockigen Ausscheidung und gut durchgeschüttelt. Das Ausgefällte gab ein Produkt mit über 6 Proc. Sauerstoff:

0,2111 g Subst. — 0,6538 g CO_2. — 0,2076 g H_2O.
Gef. C 82,56 H 11,0.

Das nach der beschriebenen Reinigungsmethode erhaltene Produkt ist in Benzol klar löslich. Die Hexahydrotoluollösung dagegen ist noch trübe, allerdings klarer als eine gleichkonzentrierte Lösung von Kautschuk, der nach Harries gereinigt wurde. Um vollkommen klare Hexahydrotoluollösungen zu erhalten, wurde der so gereinigte Kautschuk zum zweiten Male, dieses Mal mit Aceton aus der Hexahydrotoluollösung umgefällt. Die 2. Fraktion ergab eine vollkommen wasserklare Hexahydrotoluollösung. Vor dem Lichtkegel einer Bogenlampe gibt die Lösung einen starken Tyndalleffekt. Äther und Petrolätherlösungen dieses in Hexahydrotoluol klar löslichen Kautschuks sind noch trübe.

c) Reinigung mit Alkali.

Für die kalte Hydrierung genügt der Reinheitsgrad der Präparate K I und K II nicht immer. Diese enthalten noch in geringer Menge alkalilösliche Substanz. Deshalb wurde K II in Petroläther gelöst, diese Lösung im Kolben auf dem Wasserbad mit 10-proc. methylalkoholischer Kalilauge unterschichtet, die öfter erneuert wurde, bis sie nichts mehr aufnahm. Man erhitzte unter Rückfluß mehrere Tage zum gelinden Sieden des Petroläthers. Die ersten Portionen waren gelb gefärbt und lieferten beim Erkalten einen flockigen voluminösen Niederschlag, der noch untersucht wird. Die aus der Petrolätherlösung gewonnene Kautschuksubstanz genügte den Anforderungen der kalten Hydrierung. Sie war zwar in Benzol und Hexahydrotoluol, aber nicht in Äther ganz klar löslich. Daher wurde die Ätherlösung 2 mal je einen Tag mit Tierkohle geschüttelt, nach dem ersten Tage die Tierkohle erneuert (immer unter Kohlensäure!). Jetzt war die Ätherlösung auch in dicker Schicht ganz klar und farblos, im auffallenden Licht opalescierend mit starkem Tyndalleffekt. Diese Ätherlösung wurde mit Alkohol gefällt und die Fällung (K III) ungefähr 6 Stunden bei 60—70° im Vakuum getrocknet. Sie diente zur Darstellung von Hydrokautschuk.

Digitized by Google

Im vorhergehenden wurde auf die verschieden klare Löslichkeit des Kautschuks in Benzol, Hexahydrotoluol, Äther und Petroläther hingewiesen. Eine Tabelle soll dies veranschaulichen:

Reinigung Kautschuk	Löslichkeit des Kautschuks in		
	Benzol	Hexahydrotoluol	Äther und Petroläther
1. 1 mal durch Alkohol aus Benzol fraktioniert gefällt.	klar	trüb	trüb
2. 1 mal durch Alkohol aus Benzol; beim 2. mal durch Aceton aus Hexahydrotoluol fraktioniert gefällt.	klar	klar	trüb
Nach 1. und 2. noch			
3. Alkalireinigung und Filtration mit Tierkohle.	klar	klar	klar

In den Analysen unterscheidet sich Nr. 1 von Nr. 2 und Nr. 3 nicht. Sauerstoffhaltige Verunreinigungen sind also hier höchstens in sehr geringer Menge vorhanden. Im übrigen können wir über die Art der trübenden Verunreinigungen noch nichts aussagen. Man könnte auch an geringe Mengen polymerer oder homologer Kautschukkohlenwasserstoffe denken.

d) Krystallisationserscheinungen bei der Hauptfraktion K I.

Beim Abkühlen der mit Aceton extrahierten Masse K I im Soxhlet wurden zum erstenmal nicht mehr durchscheinende weiße Nester in dem Kautschukgel wahrgenommen, die beim Anwärmen mit Acetondampf wieder verschwanden. Dies war der Anlaß zu einer eingehenderen mikroskopischen Untersuchung, die im folgenden wiedergegeben ist.

Diese wie die später angegebenen krystallographischen Befunde wurden in engster Zusammenarbeit mit Herrn Professor Dr. Rudolf Gross gewonnen, dem wir außer der Formulierung

Digitized by Google

der krystallographischen Angaben auch die Zeichnungen und Photographien verdanken. Wir sprechen ihm für sein förderndes Interesse auch hier unsern wärmsten Dank aus.

Die ersten Beobachtungen, die den Verdacht auf krystalline Natur des Präparats erweckten, bezogen sich auf flockige, aus kleinen Körnchen zusammengesetzte dendritische Gebilde, die schwach durchsichtig und von geringer Doppelbrechung, jedoch in zwei oder drei große gemeinsam auslöschende Felder geteilt waren (Fig. 1).

Beim genauen Durchsuchen der Präparate wurden dann Gebilde wahrgenommen, bei denen die Krystallinität außer Zweifel steht.

Figur 2 zeigt knotig verdickte Stäbchen mit feinfaseriger Oberfläche, gerader Auslöschung, starker Doppelbrechung, ohne Eigenfarbe, die bei Harnsäure bekannten, krummflächig begrenzten Krystallgebilden sehr ähnlich sind.

In Figur 3 ist ein geradlinig umgrenztes, durchsichtiges Kryställchen wiedergegeben, das gerade Auslöschung zeigte und zunächst vereinzelt auftrat. Bald wurden größere Krystalle gleichen Aussehens gefunden, die jedoch optisch-isotrop waren, und deshalb zunächst als neue Krystallart angesprochen wurden.

Figur 4 zeigt einen größeren Krystall zwischen doppelbrechenden Randpartien der unter dem Deckglas zerquetschten Kautschukmasse. Der Krystall ist 0,56 mm lang und 0,06 mm breit, hat an dem einen Ende genau rechtwinklige Umgrenzung, an dem anderen Ende zwei unter flachem Winkel symmetrisch zusammenstoßende Begrenzungsstücke. Der Brechungsexponent war deutlich größer als der des umgebenden Kautschuks. Der Krystall war in der Beobachtungsebene vollkommen isotrop und wahrscheinlich auch isotrop in allen anderen Richtungen, da der Versuch, ein Achsenbild zu bekommen, ein negatives Resultat gab. Eine symmetrisch durch die Mitte des Krystalls gehende optische Trennungsfläche ließ Zwillingsbildung vermuten. Da der Brechungsexponent dieser geradlinig umgrenzten Gebilde etwas größer ist als derjenige der vorher beschriebenen, sind diese letzteren Krystalle offenbar der Substanz oder der Modifikation nach von jenen verschieden. Dagegen wurde die Wesensverschiedenheit des in Figur 3 und in Figur 4 abgebildeten Krystalles zweifelhaft.

Bei zufälliger späterer Untersuchung wurde entgegen den obigen Angaben starke Doppelbrechung des in Figur 4 sichtbaren Krystalls beobachtet. Als Ursache konnte Temperaturveränderung oder eine Pressung des Präparates (Auftreffen des Mikroskoptubus) vorliegen.

Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurde das Präparat mit einer Nadel gedrückt. Die Krystalle ergaben hierbei eine Vermehrung der Doppelbrechung, die beim Nachlassen des Druckes wieder zurückging, ohne daß vollständige Isotropie wieder erreicht wurde.

Das Präparat wurde hierauf unter dem Mikroskop auf höhere Temperatur gebracht. Bereits bei 30—50° C verschwand die Doppelbrechung. Beim höheren Erhitzen stellte sich vorübergehend schwache Anisotropie ein. Ähnliche Erscheinungen ergaben sich beim langsamen Abkühlen mit auf-

Digitized by Google

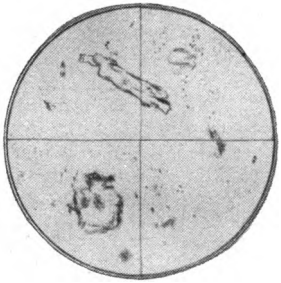


Fig. 1

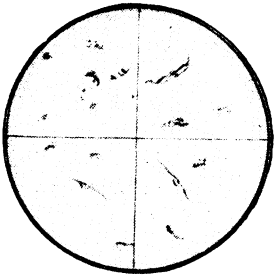


Fig. 2

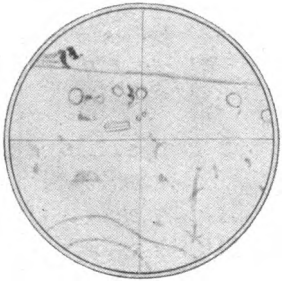


Fig. 3

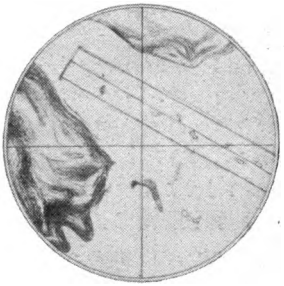


Fig. 4

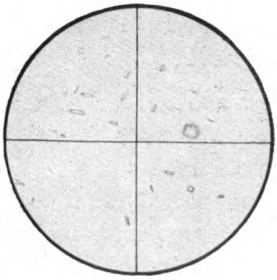


Fig. 5

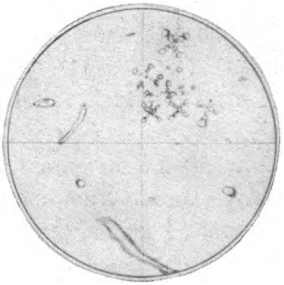


Fig. 6

Digitized by Google

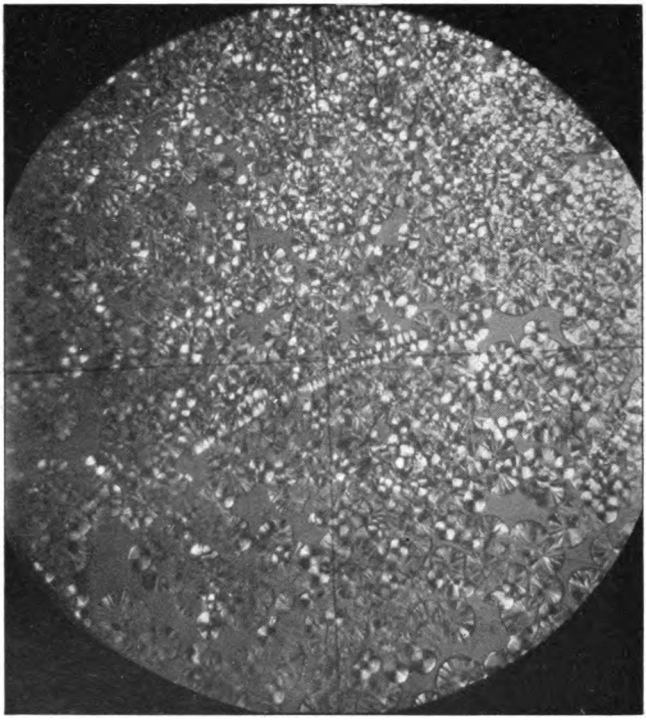


Fig. 7.

Digitized by Google

tretender schwacher Anisotropie und neuem Isotropwerden bei nicht reproduzierbaren Temperaturpunkten. Bei etwa 0° stellte sich der anisotrope (Spannungs-) Zustand nach zwölf Stunden in der ehemaligen Stärke wieder her. Der Krystall zeigte bei 140° C noch keine Spur von Schmelzerscheinung.

Auch die Grundmasse selbst ergab nach längerem Aufbewahren bei etwa 20° C undulöse (Spannungs-) Doppelbrechung, die manchmal schon bei 10° Temperatursteigerung wieder verschwand. Die aufleuchtenden Partien waren oft fein detailliert (geflammt).

Zum Teil wurden regelrecht auslöschende flockenförmige anisotrope Gebilde beobachtet, die sich bei 120facher Vergrößerung in ein filziges Aggregat sehr dünner offenbar krystalliner Nadeln auflösen ließen. In einem Fall lag über einem dünnen Schleier ziemlich parallel orientierter Krystallstäbchen unter bestimmten Winkeln ein ebenso feines Gitter durchsichtiger, ebenfalls krystalliner Nadeln.

Außer den beschriebenen waren scharenweise kleine, krystalline Longulite vorhanden, die nochmals eine neue Krystallart vorstellen (Fig. 5) Ihre Lichtbrechung ist kleiner als die des umgebenden amorphen Kautschuks, sie haben starke Doppelbrechung und *schiefe* Auslöschung. Die optischen Eigenschaften sind wenig temperaturveränderlich, sie blieben während der Temperatursteigerung auf 130° nach Größe und Richtung bestehen, wie sich aus dem bis 130° konstanten Polarisationston und der Konstanz der Auslöschungsschiefe folgern ließ. Wiederabkühlen und erneutes Erwärmen blieb ohne Einfluß.

Eine Andeutung für das Vorkommen rechter Winkel in dem Symmetriesystem der in Frage stehenden Krystallarten ergibt sich aus den Krystallskeletten der Figur 6. Bei jedem dieser kleinen Individuen sind noch deutlich vier rechtwinklig zueinander stehende Arme zu erkennen, obwohl es sich nur um Reste in Auflösung begriffener Dendriten handelt. Die nunmehr aus rundlichen Klümpchen zusammengesetzten Kreuzarme ergeben noch die hohe Regelmäßigkeit des ehemaligen Dendriten, in dem die Größen der einzelnen Schmelzklümpchen sich auf den vier Kreuzarmen symmetrisch genau entsprechen.[1])

Zusammenfassung.

Aus der krystallographischen Untersuchung ergibt sich also, daß *im untersuchten Kautschuk krystallisationsfähige Substanzen* vorhanden sind. Es wurde der Nachweis von *mindestens drei Krystallarten in sechs verschiedenen Ausbildungsformen* erbracht.

---

[1]) Der niedrige Schmelzpunkt und die vierzähligen Krystallskelette machen es wahrscheinlich, daß wir es hier mit dem nach der röntgenographischen Untersuchung (s. III) monoklin krystallisierten Kautschuk zu tun haben. Die pseudotetragonalen Dendriten liegen in der 100 Ebene.

Digitized by Google

Daß es sich bei den beobachteten Krystallvarietäten um bloße Modifikationsverschiedenheiten handelt, wird durch die Prüfung zwischen 0 und 140° C mindestens unwahrscheinlich. Man muß also mehrere chemisch verschiedene Substanzen im Präparat annehmen.

e) Gewinnung eines krystallisierten Kautschuks.

Restlos krystallisiertes Material lieferte erst die benzol-alkoholische Mutterlauge (F I und F II), die beim Stehen noch weitere, zunächst ölige Kautschukanteile fallen ließ. Diese krystallisierten im Lauf von drei Wochen zu gelblichweißen Sphärolithen, die im Kautschukgel eingebettet waren und durch Waschen mit Äther davon befreit wurden. Ausbeute etwa 10 Proc. vom angewandten Kautschuk K I. In Benzol lösen sie sich sehr leicht, die Lösung zeigt starken Tyndalleffekt. Äther löst in der Hitze ziemlich leicht, beim Abkühlen erfolgt im Lauf von 3—24 Stunden reichliche Abscheidung undeutlich krystalliner, doppelbrechender Formen. Bei langsamem Erkalten erscheinen manchmal sehr eigentümliche Wachstumsformen, die zum Beispiel sehnenartig von einem Punkt der Kolbenwandung zu einem anderen gehen, auch Formen mit korkzieherartigen Windungen von der Art des Baumwollsamenhaars. Diese treten besonders beim Bewegen von Präparaten unter dem Deckglas auf. Für die Analyse diente ein einmal und ein dreimal aus Äther umkrystallisiertes Präparat.

0,1544 g bzw. 3,309 mg Subst. — 0,4924 g; 10,635 mg CO_2. — 0,1659 g; 3,571 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,16		H 11,84
	Gef. „ 87,45,	87,67	„ 12,09, 12,07.

Das Präparat 1 enthält noch etwas alkalische Asche (0,52 Proc.) die bei der Berechnung der Analyse von der angewandten Substanz abgezogen wurde. Bei der Substanz 2 ist nichts abgezogen worden, da das Zurückwägen des Mikroschiffchens keinen Aschengehalt ergab. Der krystallisierte Kautschuk ist — vielleicht wegen der größeren Oberfläche verglichen mit dem Gel — sehr oxydabel, woraus wohl die etwas niedrigen Kohlenstoffzahlen zu erklären sind. Zur Entfernung anhaftender Äther-

Digitized by Google

spuren waren die Analysenproben im Vakuum 6 Stunden auf 80° erwärmt worden.

Der *Schmelzpunkt* des aus Äther umkrystallisierten Kautschuks läßt sich im Schmelzpunktrohr nicht scharf bestimmen. Die Krystalle werden bei etwa 60° durchscheinend und plastisch, ohne zunächst herunterzuschmelzen. Dies tritt erst bei etwa 92° ein. In einer Apparatur, die uns Herr Professor Gross freundlichst zusammenstellte, konnten wir das Schmelzen des krystallisierten Kautschuks (der oben erhaltenen Sphärolithe) in dünner Schicht unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols bei elektrischer Heizung und Messung der Temperatur mittels Thermoelement verfolgen. Die ersten Anteile wurden bei 44° isotrop, die Hauptmasse bei 60—62°. Beim Abkühlen der Schmelze unter diese Temperatur trat bald wieder Krystallisation ein. Die auf dem Objektträger verdunstete Benzollösung des krystallisierten Kautschuks liefert *Spärolithe*, deren Aufnahme zwischen gekreuzten Nikols Fig. 7 zeigt.

Die reinen, aus Äther umkrystallisierten Kautschukpräparate sind vollkommen farblos, zeigen relativ geringe Elastizität und auffallend wenig „Nerv", z. B. lassen sich zwischen den Fingern schnurförmig zusammengedrehte Gebilde leicht zerreißen, was bei weniger reinen Präparaten nicht der Fall ist.[1]) Durch Zugabe von etwas Lösungsmittel, das den Kautschuk quellen läßt, nimmt die Elastizität bedeutend zu. Die Quellungs- bezw. Lösungsgeschwindigkeit hängt stark von der Vorgeschichte des Präparats (Trockentemperatur, Trockendauer, Lagerdauer u. dgl.) ab. Diese Verhältnisse sollen noch genauer untersucht werden. Sie haben ja im Vergleich mit den Eigenschaften des technischen Kautschuks großes Interesse. Bei diesem sind die grundverschiedenen mechanischen und Lösungseigenschaften eines lange gelagerten und frisch von der Walze kommenden Kautschuks längst bekannt. Harries hat früher von verschiedenen „Modifikationen" des Kautschuks gesprochen und neuerdings zur Unterscheidung von irreversibler Polymerisation (z. B. der Isoprens) die reversible Bildung von losen Molekülaggregaten als *Aggregation* bezeichnet und für die Veränderung des Kautschuks beim

[1]) Die ursprünglich abgeschiedenen Sphärolithe waren ziemlich elastisch und sehr fest, so daß sie sich mit einem Pistill breitdrücken, aber nicht zerreiben ließen.

Digitized by Google

Lagern verantwortlich gemacht. Umgekehrt tritt dann beim Erwärmen oder Walzen *Desaggregation* ein.

In der ersten Mitteilung wurde der gewöhnliche Kautschuk noch, in Übereinstimmung mit Literaturangaben, als *ätherunlöslich* bezeichnet. Frisch aus Benzol gefällter und vom Benzol durch Waschen mit Alkohol befreiter Kautschuk ist jedoch *leicht löslich in Äther.* Auch aus Benzollösung durch Verdunsten isolierter Kautschuk ist noch ätherlöslich, wenn er 1—2 Stunden bei 15 mm getrocknet ist. Selbst zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrockneter Kautschuk geht in kleinen Mengen noch in einem Tag in Äther. Bei längerem Trocknen im Hochvakuum wird er ziemlich hart, ebenso bei mehrtägigem Liegen. Beim Übergießen mit Äther erscheint er dann zunächst unlöslich, quillt im Lauf von Tagen, zerfällt dann in gequollene Flocken und geht nach wochenlangem Stehen schließlich in Lösung. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir im gewöhnlichen wie im krystallisierten Kautschuk eine lose Aggregation der Stammoleküle zu größeren Verbänden annehmen, die erst allmählich durch den Quellungs- und Lösungsprozeß teilweise gesprengt werden, keineswegs aber völlig. Denn die hochkolloiden Eigenschaften der Kautschuklösungen dürften schwerlich dem Stammolekül zu eigen sein. Zwar ist es uns bei neuerdings wiederholten kryoskopischen Versuchen (z. B. in Cyclohexan oder Biphenyl) ebensowenig wie früher anderen Autoren gelungen, das Molekulargewicht des Kautschukkohlenwasserstoffs zu bestimmen. Auch nach der Rastschen Methode mit Campher als Lösungsmittel erhielten wir keine Depression, weder beim gewöhnlichen noch beim krystallisierten Kautschuk. Doch wird man hier die Lösungsmittel und die Bedingungen noch weiter variieren müssen. Denn daß das Kautschukstammmolekül ganz außerordentlich groß sein und mehrere hundert Kohlenstoffatome enthalten sollte, wie dies z. B. Staudinger und Fritschi[1]) auf Grund ihrer Hydrierungsergebnisse annehmen, kommt uns besonders jetzt, nachdem auch beim Kautschuk das Krystallisationsvermögen feststeht, nicht wahrscheinlich vor. Dagegen sprechen auch unsere Ergebnisse bei der Hydrierung.

[1]) S. unten.

Digitized by Google

II. Hydrokautschuk.

1. Allgemeiner Teil.

Der Zweck der weiteren Kautschukreinigung war unter anderem der, die in der ersten Mitteilung beschriebene Hydrierung möglichst in der Kälte durchführen und dabei Nebenreaktionen vermeiden zu können. Die Hemmungen der Kautschukhydrierung dürften viererlei Ursachen haben: 1. Katalysatorgifte, 2. Entzug des am Platin noch haftenden Sauerstoffs durch den sehr oxydablen Kautschuk, 3. Aggregation der Kautschukmoleküle, 4. veränderter Verlauf durch Bildung *gesättigter, aber wasserstoffarmer Hydrokörper* (vgl. II, 3). Die erste Ursache haben wir durch die angegebene Reinigung bis zum Präparat K III ziemlich beseitigt. Gegen 2. hilft Aktivierung mit Sauerstoff oder Luft nach Willstätter, dies führt aber leicht zu etwas sauerstoffhaltigen Produkten. Besser ist es, von vornherein nach dem Vorschlag des gleichen Autors dem Wasserstoff etwas Sauerstoff (5 Proc.) beizumischen. Auch davon haben wir aber zunächst Abstand genommen, um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden und lieber einen großen Überschuß an Platin (etwa 10fache Gewichtsmenge), sowie 0,5 Atm. Überdruck an Wasserstoff angewendet. Krystallisierter Kautschuk stand uns noch nicht in solcher Menge zur Verfügung, daß wir ihn der Hydrierung hätten unterwerfen können, wohl aber das ihm nahe stehende fraktionierte Kautschukpräparat K III.

Von diesem ausgehend, sind wir auf kaltem Wege zu einem Präparat von Hydrokautschuk gelangt, einem gesättigten Kohlenwasserstoff, der Krystallisationsneigung besitzt und augenscheinlich unter nur geringfügiger Zersetzung im Hochvakuum destillierbar ist.[1]) Das Hauptprodukt der Destillation, dessen Gewicht etwa 60 Proc. vom rohen Hydrokautschuk ausmacht, ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff $(C_5H_{10})_{10}$, vielleicht auch $C_{50}H_{102}$, wie die Molekulargewichtsbestimmung in Campher beweist. Sein Siedepunkt liegt bei 354° (1,5 mm).

[1]) Die genauere Beschreibung, die unsere erste teilweise korrigiert, siehe im präparativen Teil.

Digitized by Google

Auch Staudinger und Fritschi[1]) haben Kautschuk, allerdings unter ganz anderen Bedingungen wie wir, nämlich bei 270° unter 100 Atm. Wasserstoffdruck hydriert und dann das erhaltene Produkt destilliert. Dabei stellten sie *Verkrackung ihres Produkts* unter Bildung *ungesättigter* Kohlenwasserstoffe mit zum Teil sehr langer Kette (50, 45, 15 Kohlenstoffatome) fest und schlossen daraus, daß der Kautschuk eine noch viel längere offene Kette von vielen hundert Kohlenstoffatomen enthalten müsse. Ihre Höchstfraktion ($C_{50}H_{100}$) betrug 24% vom rohen Hydrokautschuk (Sdp. 268—75°, 0,014 mm).[2])

In unserem Fall entsteht die *Frage, ob der gesättigte Kohlenwasserstoff* $(C_5H_{10})_{10}$ *etwa durch Verkrackung aus dem rohen Hydrokautschuk erst bei der Destillation entstanden ist.* Seine gesättigte Natur und die gute Ausbeute wie die geringen Zersetzungserscheinungen sprechen dagegen. Die letzten $^2/_3$ des Hydrokautschuks destillierten nämlich fast ohne Zersetzung. Andererseits zeigt auch der destillierte Kohlenwasserstoff bei der zweiten Destillation wieder geringe Zersetzung. Immerhin wäre es nicht undenkbar, daß gleich zu Beginn der Destillation aus einem größeren Molekül der gesättigte Kohlenwasserstoff herausbricht. Diese Annahme erscheint uns aber etwas gezwungen, und wir halten es für möglich, daß in dem Kohlenwasserstoff $(C_5H_{10})_{10}$, der noch lose zu höheren Gebilden aggregiert sein könnte, der Hauptbestandteil des Hydrokautschuks vorliegt. Wir werden uns weiter bemühen, dies durch kaltes Herauspräparieren des Kohlenwasserstoffs aus dem rohen Hydrokautschuk zu prüfen. Mit Hilfe einer Molekulargewichtsbestimmung des rohen Hydrokautschuks geht dies nicht. In Campher nach Rast untersucht, gibt der rohe Hydrokautschuk keine Depression. Erhitzt man ihn dagegen vorher (im Vakuum unter Kohlensäure) 3 Stunden auf 2—300°, so zeigt er — ohne daß dabei irgendein Zeichen der Zersetzung aufgetreten wäre — eine Depression, die auf ein Molekulargewicht von 1700 hindeuten würde. Eine Substanzprobe von Hydrokautschuk, die

[1]) Helv. V, 785 (1922).

[2]) Sie bezeichnen diese Fraktion als ungesättigt und finden eine Doppelbindung auf C_{50}. Da sie von einer Reinigung ihres Destillats mit Lösungsmitteln nichts erwähnen, ist es durchaus möglich, daß unser Kohlenwasserstoff in ihrer Höchstfraktion enthalten war, daneben aber noch ungesättigte.

Digitized by Google

während der Destillation dem erhitzten Kolben entnommen wurde, zeigte ein Molekulargewicht von 1500 und erst das Destillat den Wert 714, der ungefähr $(C_5H_{10})_{10}$ entspricht (ber. 700). Aber das *Destillat zeigt in Äther auch den Tyndalleffekt, obwohl ein gesättigter Kohlenwasserstoff vorliegt*, der in Äther sehr leicht löslich ist. Wir halten es daher für durchaus möglich, daß der Kohlenwasserstoff $(C_5H_{10})_{10}$ noch weiter assoziiert, oder um mit Harries zu sprechen, zu höheren Gebilden „aggregiert" ist und *in Campher zu hohe Molekulargewichtswerte vortäuscht.*[1]) Es bleibt abzuwarten, welche Werte der destillierte Kohlenwasserstoff nach längerem Lagern zeigen wird. Wenn schon der gesättigte Kohlenwasserstoff die Eigenschaft der „Aggregation" besäße, würde sie dem Kautschuk natürlich in bedeutend erhöhtem Maße zukommen, was ja auch der Erfahrung entspricht.

2. Präparativer Teil.

Darstellung. Das auf S. 296 beschriebene Präparat K III, das in Äther vollkommen klar löslich ist, diente für die Hydrierung.[2]) Wir verwendeten wie früher Hexahydrotoluol als Lösungsmittel, da sich in Äther die Wasserstoffabsorption schlechter messen läßt. 147 g einer 0,93 Gew. proc. Lösung (= 1,37 g Kautschuk) von K III in Hexahydrotoluol wurden bei 18—21° in der Schüttelbirne mit Platinmohr hydriert und mit einer halben Atmosphäre Überdruck gearbeitet. Bei dem ganzen Prozeß wurde Luft peinlich ausgeschlossen, der Platinmohr wurde portionsweise eingetragen (je 2 g) und jedesmal, wenn die Hydrierung ins Stocken geriet, die nächste Portion zugegeben. Bei der ersten Platinzugabe wurden 90 ccm, später ein ähnliches Quantum, zweimal jedoch erheblich mehr (175 bzw. 290 ccm) in kurzer Zeit aufgenommen. Diese ruckweisen

[1]) Daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe noch über Valenzreste verfügen, die zur Bildung von Anlagerungsverbindungen Veranlassung geben können, beweisen die von Gomberg isolierten Additionsprodukte von Hexaphenyläthan mit Paraffinen, ferner die „Choleinsäuren", bei denen die Zahl der beteiligten Desoxycholsäuremoleküle wesentlich von der Länge der Fettsäurekette, also von der Zahl der CH_2-Gruppen, abhängt.

[2]) Die Hydrierung wie alle Kautschukreaktionen müssen mit dem krystallisierten Kautschukpräparat wiederholt werden, von dem wir noch nicht genügende Mengen zur Verfügung hatten.

Digitized by Google

Fortschritte sind uns bei der Hydrierung des Kautschuks oft begegnet. Im ganzen wurde 4 Tage hydriert und nur untertags geschüttelt. Die Gesamtwasserstoffaufnahme lag einige 100 ccm über der theoretischen, die letzte Platinzugabe hatte keine erhebliche Wasserstoffaufnahme zur Folge. Bei den jetzt verwendeten reineren Kautschukpräparaten ist uns — entgegen der früheren Beobachtung mit dem nach Harries gereinigten Material — immer der *Mehrverbrauch an Wasserstoff* gegenüber der Theorie für $(C_5H_{10})_{10}$ aufgefallen, auch wenn man ohne jeglichen Überdruck arbeitet. Es ist dies wohl nur durch die Annahme zu erklären, daß Platinmohr, wenn er mit einem hydrierbaren Schutzkolloid wie Kautschuk zum Teil kolloidal in Lösung geht, doch viel mehr Wasserstoff adsorbieren kann, als man bisher annahm.[1]) Dadurch verliert die gasvolumetrische Verfolgung des Hydrierungsvorgangs, wie wir sie in der ersten Mitteilung übten, ihren quantitativen Charakter. Wir hydrieren daher so lange, bis eine neue Platinzugabe keine wesentliche Wasserstoffaufnahme mehr zur Folge hat und verwenden Überdruck.

Sehr wesentlich für die weitere Verarbeitung des Hydrokautschuks ist seine völlige Befreiung von Platinmohr und kolloidal gelöstem Platin. Sie kann durch Schütteln mit Klärungsmitteln wie Tonerde, Tierkohle und Kieselgur vorgenommen werden. Um geringeren Adsorptionsverlust zu haben, bringen wir eine 1 cm hohe Schicht fein verriebener Kieselgur auf das unten beschriebene Filter auf und filtrieren. Zur Filtration dient eine Schottsche Glasfilterplatte für Baryumsulfat, die in einem Vorstoß eingeschmolzen ist, der sich oben zu einem dickwandigen Rundkolben von 1 Liter Inhalt erweitert.[2]) Die platinhaltige Lösung wird unter Luftausschluß in das Filtriergefäß übergeführt, in dessen Kolbenhals ein doppelt durchbohrter Gummistopfen steckt, und mit einem Wasserstoffüberdruck von 100—200 mm Hg durch das Filter gedrückt. Die Lösung war in dem Fall, wo wir vorher nicht mit Klärmittel geschüttelt

[1]) Über die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium unter verschiedenen Bedingungen vgl. C. Paal und J. Gerum, B. 41, 805 (1908).

[2]) Der Apparat wurde nach unserer Angabe von Schott und Gen. aus Spezialglas angefertigt und hat äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Scheidetrichter.

Digitized by Google

hatten, noch etwas platinhaltig. Deshalb wurde das Lösungsmittel bei 125 mm Wasserstoffdruck und 50° abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und unter Zusatz von etwas Tonerde [nach Willstätter und Kraut[1]) bereitet] in gleicher Weise filtriert. Nun war das Filtrat vollkommen platinfrei. Eine *restlose* Entfernung des Platins durch Kataphorese, wie es Harries[2]) vorschlug, gelang uns in Hexahydrotoluol bei 5000 Volt Spannung nicht.

Eigenschaften. Das oben gewonnene Filtrat, *die Lösung von Hydrokautschuk*, hat folgende Eigenschaften: schwach opaleszierend, starker Tyndalleffekt, *beständig gegen Brom und Permanganat sowie gegen Luft* bei Zimmertemperatur.[3]) Die Lösung enthielt noch $^3/_5$ der angewandten Substanzmenge, nämlich 0,8 g in Form von Hydrokautschuk, der Rest blieb am Platin und den Adsorptionsmitteln haften und ließ sich daraus mittelst Benzol extrahieren. Die Ätherlösung von Hydrokautschuk trübt sich schon beim Konzentrieren und hinterläßt schließlich einen undurchsichtigen, weißen zähen Rückstand, der krystalline Bestandteile enthält. Sie gaben den ersten Anstoß, auch auf krystallisierten *Kautschuk* zu fahnden. Ein im Vakuum in der Wärme getrocknetes Produkt wurde analysiert.

1,940 mg Subst.: 6,100 mg CO_2, 2,420 mg H_2O.

$(C_5H_{10})_x$	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. „ 85,78	„ 13,95.

Der rohe Hydrokautschuk, der allerdings in diesem Fall aus schon weitgehend gereinigtem, nicht mehr sehr elastischem Kautschuk K III dargestellt war, ist, im Gegensatz zu unserer früheren Angabe, *nicht mehr elastisch.* Ohne vorherige Behandlung in Campher gelöst, ergibt er keine Depression:

3,365 mg Subst.: 53,025 mg Campher, 0° Depression.

---

[1]) B. 56, 1117 (1923).

[2]) Harries hat mastizierten Kautschuk unter Druck bei Zimmertemperatur hydriert, vgl. B. 56, 1050 (1923) u. C. 1923 III, 1520.

[3]) Die Luftempfindlichkeit von Hydrokautschuk in Gegenwart von kolloidalem Platin bedarf erneuter Untersuchung. In der ersten Mitteilung von Pummerer u. Burkard wurde angesichts der nahezu theoretischen Wasserstoffaufnahme nicht berücksichtigt, daß die hydrierten Kautschuklösungen auch wasserstoffreiches Platin-Organosol enthalten könnten. Vgl. auch Anm. 1 auf voriger Seite.

Digitized by Google

Erwärmt man jedoch den Hydrokautschuk vorher 3 Stunden auf 200° und dann noch 20 Minuten auf 300° unter 12 mm Kohlensäuredruck, so beobachtet man zwar keine Spur von Zersetzung, aber jetzt zeigt die Substanz, in Campher gelöst, Depression:

2,410 mg Subst.: 28,260 mg Campher, 2° Depression. Molgewicht gef. 1700.

Destillation. Roher Hydrokautschuk (0,6 g) wurde der *Destillation* bei 1 mm Wasserstoffdruck unterworfen. Bis 350° Außentemperatur keine wesentliche Veränderung, dann Destillation mit anfänglicher geringer Zersetzung, die sich jedoch am Manometer nie bemerkbar machte. Um die Temperatur möglichst niedrig halten zu können, wurde die Substanz nicht eigentlich flott destilliert, sondern übergedunstet, bis etwa $^1/_3$ übergegangen war. Dann wurde die Destillation unterbrochen und Destillat wie Rückstand untersucht.

Das *Destillat* (I) roch schwach limonenartig von Zersetzungsprodukten, es war gelb gefärbt und ungesättigt. Durch Auflösen in kochendem Aceton wurde es gereinigt, beim Abkühlen fiel es wieder in Form farbloser Tropfen aus. Geruch und Farbe blieben im Aceton, die letzten Spuren von gelber Farbe konnten durch etwas Tierkohle in Ätherlösung entfernt werden. Der farblose Anteil stellt die Hauptmenge des Destillats dar und ist beständig gegen Permanganat beim Schütteln seiner Petrolätherlösung mit eben färbenden Spuren dieses Reagenses in wäßriger Sodalösung. Brom wird in äußerst geringer Menge entfärbt.

2,795 mg Subst.: 3,780 mg CO_2, 3,635 mg H_2O.

$(C_5H_{10})_x$	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. „ 85,69	„ 14,55.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Campher:

2,010 bzw. 1,685 mg Subst. 21,43 bzw. 17,24 mg Campher, Depression beide Male 6°, entsprechend einem Molekulargewicht von 625 bzw. 650.

Aus diesen Daten der Destillationstemperatur und der Permanganatbeständigkeit des Körpers könnte man auf das Vorliegen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{45}H_{92}$ schließen (Mol.-Gew. ber. 634). Die Spuren von Brom, die trotz der Permanganatbeständigkeit noch entfärbt werden, erregen aber im Zusammenhalt mit dem Folgenden den Verdacht, daß auch hier schon, wie unten, der Kohlenwasserstoff $(C_5H_{10})_{10}$ vorliegt,

Digitized by Google

verunreinigt durch Spuren einer bromempfindlichen Substanz, die das Molekulargewicht drückt. Eine weitere Reinigung war wegen der geringen Substanzmenge nicht möglich.

Der *Kolbenrückstand*, $^2/_3$ der angewandten Substanz, war vollkommen farb- und geruchlos und in Petroläther oder Chloroform *beständig gegen Brom und Permanganat*. Auch die Analyse stimmte auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff.[1])

2,475 bzw. 3,205 mg Subst.: 7,770 bzw. 10,020 mg CO_2, 3,155 bzw. 4,060 mg H_2O.

$(C_5H_{10})_{10}$	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. „ 85,72, 85,84	„ 14,26, 14,17.
$C_{50}H_{102}$	Ber. „ 85,38	„ 14,62.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Campher:

10,87 mg Subst.: 142,8 mg Campher, Depression 2°. Molekular-Gew. gef. 1500.

Die Substanz zeigt also einen ähnlichen Wert, wie der erhitzt gewesene rohe Hydrokautschuk (vgl. oben 1700). Zur Beendigung der Destillation wurde der Kolbenrückstand mittelst Äther in ein ganz tief angesetztes Kölbchen herübergebracht und nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum von 1,5 mm destilliert. Die Substanz ging ohne Rückstand konstant bei 354° über (Bad etwa 400°), Zersetzungsdämpfe traten nur in Spuren auf, das *Destillat* (II) war kaum gelblich gefärbt und entfärbte Permanganat und Brom nur sehr schwach, nach der Reinigung gar nicht mehr. Hierzu wurde das Destillat in Äther gelöst, mit Tierkohle entfärbt, konzentriert und mit Aceton der farblose Kohlenwasserstoff ausgefällt. Er zeigte jetzt nach der Destillation bei der Rastschen Molekulargewichtsbestimmung den Wert 714.

1,070 mg Subst.: 12,475 mg Campher, Depression 4,8°.

$(C_5H_{10})_{10}$ Mol.-Gew. Ber. 700 Gef. 714.

1,749 mg Subst.: 5,475 mg CO_2, 2,270 mg H_2O.

$C_{50}H_{102}$	Ber. C 85,38	H 14,62
	Gef. „ 85,40	„ 14,52.

[1]) Die etwas niedrigen Wasserstoffzahlen beim rohen Hydrokautschuk und hier rühren wahrscheinlich daher, daß sich die „abnorme Hydrierung", die wohl unter Ringbildung verläuft, nicht ganz unterdrücken läßt (siehe unten). Die destillierten Kohlenwasserstoffe zeigen normale H-Werte, woraus man schließen könnte, daß cyclische Anteile bei der Destillation zersetzt werden.

Digitized by Google

Die Substanz ist eine äußerst viscose, farblose Masse, die Neigung zur Krystallisation zeigte, ohne daß sich bisher Krystalle hätten isolieren lassen. In heißem Aceton oder Alkohol ist der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht, in kaltem fast unlöslich. Äther und Kohlenwasserstoffe lösen sehr leicht, *die Ätherlösung zeigt deutlichen Tyndalleffekt.* Der Kohlenwasserstoff ist das Hauptprodukt der Destillation unseres Hydrokautschuks und wird weiter untersucht.

Nachdem wir jetzt durch *Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur* zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Formel $(C_5H_{10})_x$ gekommen sind, erscheinen Zweifel an der Kautschukformel mit offener Kette nicht mehr ernstlich berechtigt. Ein Ring von 50 C-Atomen oder mehr ist unwahrscheinlich. Zuerst wurde eine offene Formel von Weber[1]), dann von mehreren anderen Autoren, neuerdings von Staudinger und Fritschi vertreten. Bei den Temperaturbedingungen von Staudinger und Fritschi (260—270°) konnte auch eine Kette von Ringsystemen durch Hydrierung aufgespalten und in ein Paraffin verwandelt worden sein. Ferner ist dort keine Gewähr dafür gegeben, daß nicht mit der Hydrierung auch Polymerisationsvorgänge einhergehen.

3. Abnorme Hydrierung.

Wasserstoff läßt sich an Kautschuk auch derartig anlagern, daß nicht alle Doppelbindungen hydriert werden. Wenn man mit Platinmohr in der Kälte ohne Überdruck, wie wir früher gearbeitet haben, hydriert und den Versuch nach Absorption von 1 Mol Wasserstoff pro Doppelbindung unterbricht, so zeigt sich häufig ein *abnormer Verlauf der Hydrierung.* Die entstandenen Produkte *enthalten nur 12,8 bis 13,2 Proc. Wasserstoff,* können aber trotzdem schon brombeständig sein.

Als Beispiel sei eine Hydrierung von fraktioniertem Latexkautschuk gegeben, die mit einem Wasserstoffgas durchgeführt wurde, das 5 Proc. Sauerstoff zugemischt enthielt. 0,53 g Kautschuk in 0,34-proc. Lösung von Hexahydrotoluol wurde mit im ganzen 2,5 g Platinmohr in 4 Portionen im Lauf von mehreren Tagen versetzt, bis die theoretisch errechnete Gasabsorption erreicht war. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Die vom

---

[1]) Ber. 33, 785 (1900).

Digitized by Google

Platin abfiltrierte Lösung entfärbte Brom nicht, der Rückstand gab folgende Analysenzahlen:

0,1253 g Subst.: 0,4024 g CO_2, 0,1440 g H_2O.

$(C_5H_{10})_x$	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. „ 87,61	„ 12,86.
$C_{50}H_{86}$	Ber. „ 87,39	„ 12,52.

Da die Doppelbindungen des Kautschuks alle Brom anlagern, ist nicht einzusehen, warum es die nicht hydrierten Doppelbindungen dieses partiell hydrierten Produkts nicht mehr tun. Offenbar sind sie irgendwie miteinander in Reaktion getreten, vermutlich unter Ringbildung.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sprechen wir auch hier für die bereitwillige Unterstützung unserer Arbeiten den aufrichtigsten Dank aus.

III. Röntgenographische Untersuchung des krystallisierten Kautschuks.[1])

Von *Rudolf Gross.*

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die unter Ie (S. 300) beschriebenen Krystallsphärolithe benutzt. Die Kügelchen von 0,6—0,7 mm Durchmesser wurden mit Klebstoff perlschnurartig auf eine sehr dünne Holzfaser aufgesetzt und in der Achse der Debyeschen Filmkammer aufgestellt. Die Belichtung erfolgte mit Kupferstrahlung und zwar bei 80 KV mit 14 MA in 2 Stunden. Der Film zeigt um den Durchstoßpunkt des Primärstrahls deutliche Ringe, die unbedingt für die Krystallnatur des Präparates sprechen. Auffällig ist der Intensitätsabfall. Nach den ersten vier sehr nahe am Primärfleck liegenden Schwärzungsstreifen sind alle übrigen von auffallend geringer Intensität. Es ließen sich jedoch auch von diesen sehr unsicheren Schwärzungsstreifen Abstände gewinnen, nachdem mehrere unabhängige Ausmessungen vorgenommen waren. Aus den Abständen der Schwärzungsstreifen wurden in der üblichen Weise die Beugungswinkel ϑ gewonnen. Es zeigte sich dann, daß sämtliche $\sin^2\vartheta/2$ mit einer einzigen Ausnahme sich gut darstellen lassen durch eine quadratische Form

$$\sin^2\vartheta/2 = h_1^2 k_{11} + h_2^2 k_{22} + h_3^2 k_{33} - 2h_1 h_3 k_{13}\,.$$

[1]) Nachtrag bei der Korrektur.

Digitized by Google

Daraus ergibt sich die monokline Symmetrie des zugrunde gelegten Elementarparallelepipeds und

$$k_{11} = 0{,}0267, \quad k_{22} = 0{,}0267, \quad k_{33} = 0{,}0219, \quad k_{13} = 0{,}0053$$

Die durch diese Formel erreichte Stimmigkeit ist zu ersehen aus der unten folgenden Tabelle. Den aus dem Film ermessenen $\sin^2 \vartheta/2$ sind die berechneten gegenübergestellt. Daneben sind die Indizes angegeben, die den einzelnen Beugungsstreifen entsprechen. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der verwaschenen Schwärzungen genügend bis auf den allerdings kaum ablesbaren Wert für 220. Wenn der Aschengehalt des Präparats von 0,52 Proc. im Film sich überhaupt gezeigt hat, dann könnten solche Deutungsschwierigkeiten vielleicht darauf zurückzuführen sein. Die drei Kanten des Elementarparallelepipeds sind $a = 4{,}8334$, $b = 4{,}7144$, $c = 5{,}3397$. Der Winkel $\beta = 77^0, 19'$.

Tabelle.

Gemessen $\sin^2 \vartheta/2$	Berechnet $\sin^2 \vartheta/2$	Netzebenen
0,0212	0,0219	001
0,0267	0,0267	010 100
0,0381	0,0381	101
0,0529	0,0534	110
0,0894	0,0876	002
0,1060	0,1068	020 200
0,1320	0,1335	210
0,2211	0,2136	220
0,2919	0,2937	301

Nachdem so die Periodizität der Gitterbausteine im Elementarparallelepiped gegeben ist, bleibt zu untersuchen, wie groß der Atomkomplex ist, der sich als symmetrisch geschlossene Einheit im Gitter darstellt. Der Inhalt des Elementarparallelepipeds ist $a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$ oder nach Einsetzung der oben stehenden Werte $118{,}71 \cdot 10^{-24}$ ccm. Das spez. Gewicht wurde an einem durch Sinterung dicht gewordenen Kügelchen nach der Schwebemethode = 0,94 bestimmt. Weiter ist durch die chemische Analyse ein Atomverhältnis C_5 zu H_8 mit genügender Sicherheit erwiesen. Nimmt man das absolute Gewicht des Wasser-

Digitized by Google

stoffatoms zu $1{,}65 \cdot 10^{-24}$, so ergibt sich die Zahl n der C_5H_8-Komplexe im Elementarparallelepiped zu

$$n = \frac{0{,}94 \cdot 118{,}71}{68 \cdot 1{,}65} = 0{,}995 .$$

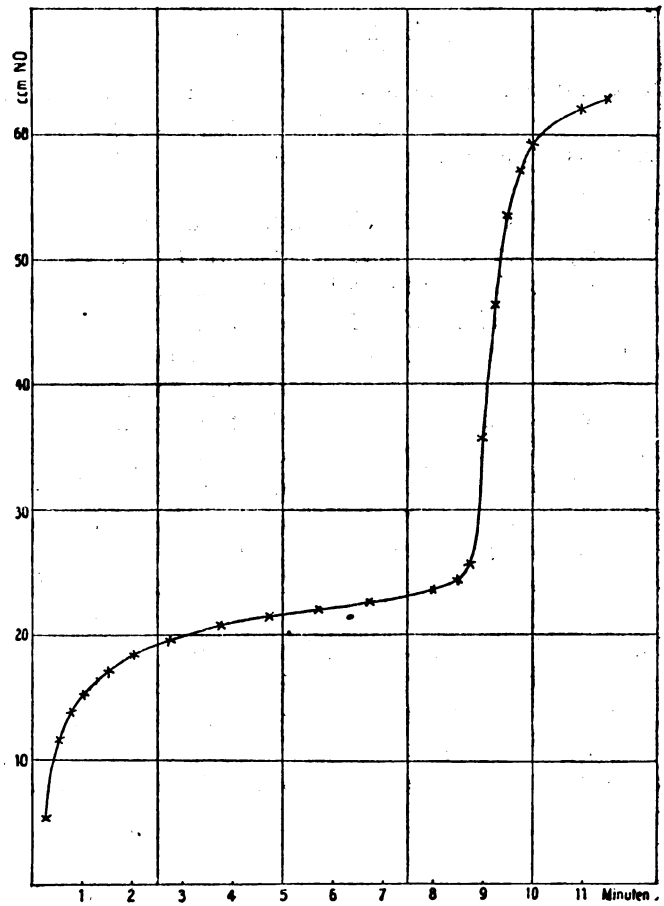
Da n nur ganzzahlig sein kann, ist statt 0,995 die Zahl 1 zu setzen. Die nur geringe Abweichung der genau berechneten Zahl ist eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Filmauswertung.

Gegenüber dem auffallenden Resultat, daß der verschiedentlich so kompliziert aufgefaßte Kautschuk nur aus C_5H_8-Komplexen aufgebaut ist, wird eine besonders kritische Nachprüfung noch zu leisten sein. Wie für jede Filmauswertung bleiben gerade bei solchen Photogrammen, die durch Breite und Unsicherheit der Linien ausgezeichnet sind, weitere Lösungen nicht ausgeschlossen. Kleine Korrekturen (etwa nicht völlige Gleichheit von k_1 und k_{22}) können etwas die Symmetrie beeinflussen, aber chemisch kein wesentlich anderes Bild ergeben. Dagegen würde ein eventuelles Verschwinden von Beugungsstreifen 1. Ordnung durch Überdeckung im Primärstrahl die Möglichkeit eines viel größeren Elementarparallelepipeds zulassen.

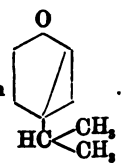
Vorläufig ist an unserem Film nichts Derartiges zu bemerken, so daß die röntgenometrische Untersuchung keinen Anlaß zur Berücksichtigung solcher Spekulationen ergibt. Die endgültige Entscheidung über deren Zulässigkeit muß eine Aufnahme mit Röntgenlicht größerer Wellenlänge erbringen.

Digitized by Google

NO-Absorptionskurve zu der Abhandlung Schneider S. 146.
($T = 18°$, $p = 763$ mm. 23,8 ccm = 1 Mol NO.)



Berichtigungen.

Bd. 437, S. 189, Zeile 4 von unten: Formel für Sabinaketon 

„ 254, „ 8 und 9 von oben: 0,1100 g Subst.: 0,0280 g Ag.
Ber. Ag 25,50 Gef. Ag 25,45.

Bd. 438, S. 8, Zeile 10 von unten: statt „VI“ lies „VII“.

„ 12, „ 3 „ „ „ „größeres“ lies „geringeres“.

(Geschlossen den 9. Juli 1924.)

Digitized by Google